

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Hidrólisis alcalina de homo- y copolímeros de ésteres
vinílicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Muhammad Ashraf Tahir

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326703783

T1
66.0
TAH

HIDROLISIS ALCALINA DE HOMO- Y COPOLIMEROS
DE ESTERES VINILICOS

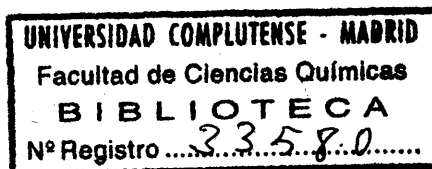
M E M O R I A

que presenta

MUHAMMAD ASHRAF TAHIR

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS



625432047
i38155874

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO DEL PATRONATO "JUAN DE LA CIERVA".

Este trabajo ha sido realizado en la Sección de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho bajo la dirección del Dr. Félix Arranz Alonso, Investigador del Instituto, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su valiosa y constante colaboración y ayuda.

Al Dr. José Fontán Yanes, Director del Instituto de Plásticos y Caucho por todas las facilidades que me ha proporcionado al poner a mi disposición todo cuanto ha sido necesario para la realización del trabajo, por su estímulo constante y por la revisión de esta Memoria.

Manuel Arranz Alonso
Madrid, Julio de 1.969

a mi hermano Hanif

I N T R O D U C C I O N

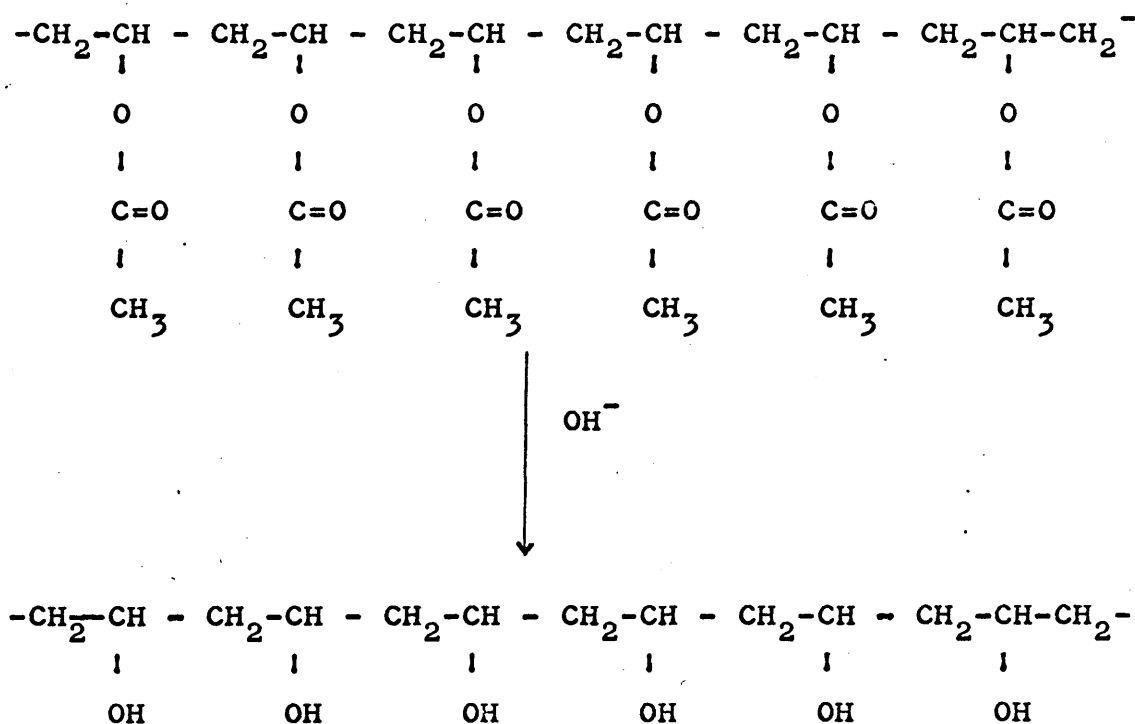
Uno de los avances de la Química Macromolecular más importantes ha sido la síntesis de tipos de polímeros que poseen en su estructura una composición química no uniforme. Es bien conocido el caso de los copolímeros, los cuales se componen de dos o más unidades estructurales químicamente diferentes, distribuidas, al azar o de modo alternante, a lo largo de la cadena polimérica. Al introducir ésta heterogeneidad química en sus moléculas, los copolímeros presentan un tipo de sustancias que amplía en gran medida las propiedades y aplicaciones, ya de por sí muy interesantes, de los homopolímeros normales.

En este aspecto, y dentro de la química del poliacetato de vinilo, las últimas orientaciones de la investigación se han dirigido hacia la síntesis de copolímeros con el fin de obtener productos con mejores propiedades que las del homopoliacetato de vinilo, el cual, aplicado

en forma de dispersiones, tiene una gran importancia en los campos de adhesivos y pinturas.

En la actualidad existen numerosos copolímeros de acetato de vinilo con monómeros vinílicos y acrílicos que han alcanzado importancia comercial.

Las dispersiones de poliacetato de vinilo presentan diversos problemas en sus aplicaciones. Uno de estos aparece cuando este polímero se ha de aplicar a sustratos alcalinos, ya que entonces puede aparecer un fenómeno de hidrólisis, transformándose las unidades de acetato en grupos alcohólicos, de acuerdo con el esquema siguiente:



apareciendo con ello un proceso de envejecimiento del material que hace que pierda sus propiedades características.

Esta reacción de hidrólisis en el poliacetato de vini-

lo tiene interés científico a causa de las anomalías introducidas por la naturaleza polifuncional de este producto en comparación con ésteres de bajo peso molecular.

El mecanismo de la reacción de saponificación del poliacetato de vinilo fué primero investigado por Mink y col. (1), quiénes encontraron que la reacción era autocatalítica, aumentando la constante de hidrólisis de la reacción a medida que la conversión se hacía mayor. Más tarde, Sakurada (2), Ohsugi (3) y Sakaguchi y col. (4), confirmaron estas observaciones.

En la bibliografía no aparece ningún estudio que permita determinar cual es el origen de este fenómeno de autoaceleración, aunque se han hecho algunas hipótesis (5).

Por otro lado, cuando se consideran estructuras a base de copolímeros de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos es posible pensar que estas unidades de comónómeros adicionadas a la estructura del poliacetato de vinilo deben de tener una reactividad diferente a la que poseen las unidades de acetato frente a una reacción de hidrólisis.

En este aspecto es importante considerar el efecto estérico que puede presentar el grupo que va unido a la función ester del comonómero utilizado. También es de tener en cuenta los efectos eléctricos que pueden estar pre

senten en la estructura de cada uno de los comonómeros y que pueden tener una fuerte influencia en la reacción de hidrólisis.

En ambos casos, y cuando se estudia la reacción de hidrólisis de un copolímero de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos es de esperar que esta reacción ha de seguir un curso muy diferente al que presenta la reacción de hidrólisis del homopoliacetato de vinilo, en el sentido de que se puede alterar la velocidad de la reacción o el mecanismo por el cual transcurre.

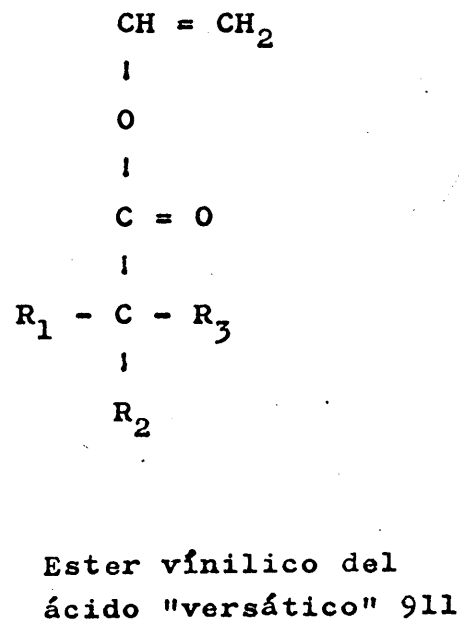
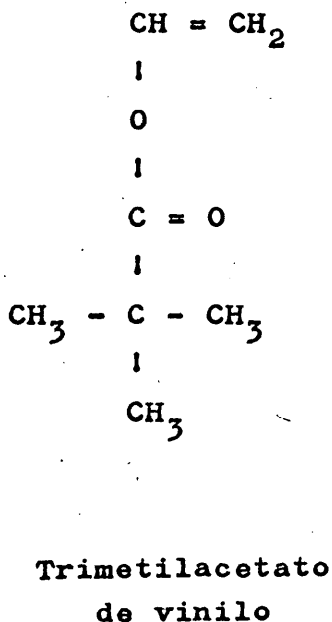
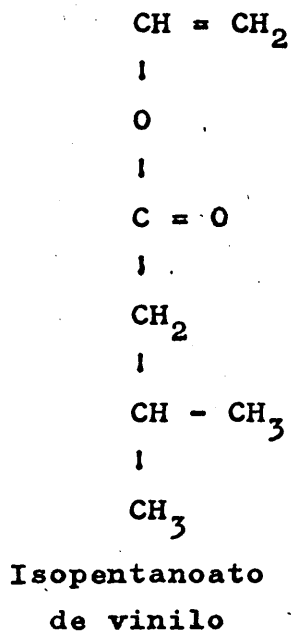
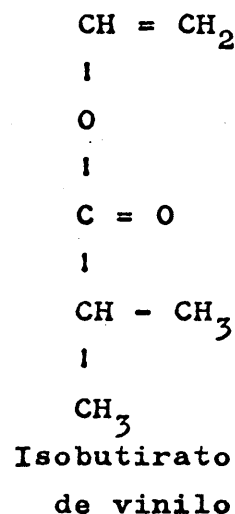
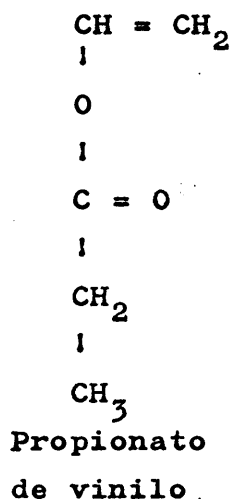
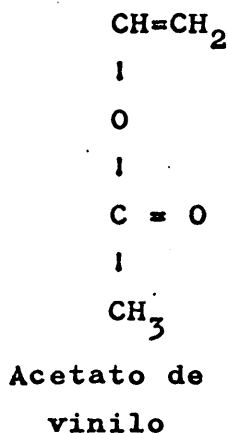
El conocer la influencia que tiene el comonómero en la reacción de hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo es de gran interés, ya que nos permite explorar caminos para obtener productos más estables frente a los procesos de envejecimiento.

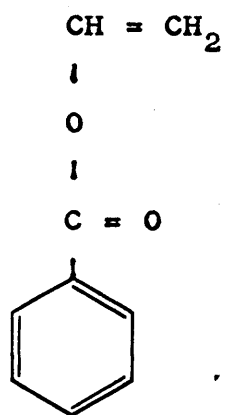
Como consecuencia de estas consideraciones se pretende en este trabajo determinar el origen del fenómeno de autoaceleración en la hidrólisis del poliacetato de vinilo a la vez que relacionar la estructura que poseen diversos copolímeros de acetato de vinilo y otros ésteres vinílicos con su estabilidad hidrolítica, así como la influencia que pueden tener estas estructuras en la cinética de hidrólisis que presenta cada uno de los copolímeros.

Algunos de los copolímeros que han sido estudiados no se encuentran descritos en la bibliografía por lo que previamente se ha realizado la determinación de las rela-

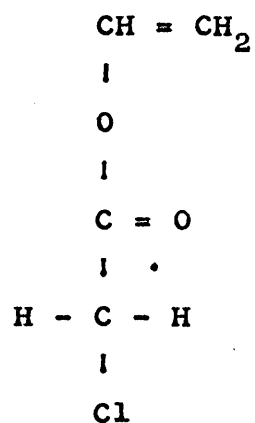
ciones de reactividad del acetato de vinilo con el correspondiente comonomero.

Los ésteres elegidos para su copolimerización con acetato de vinilo se caracterizan porque todos ellos soportan estructuras que proporcionan algún grado de impedimento estérico y algún efecto eléctrico. Sus estructuras químicas son:





Benzoato de
vinilo

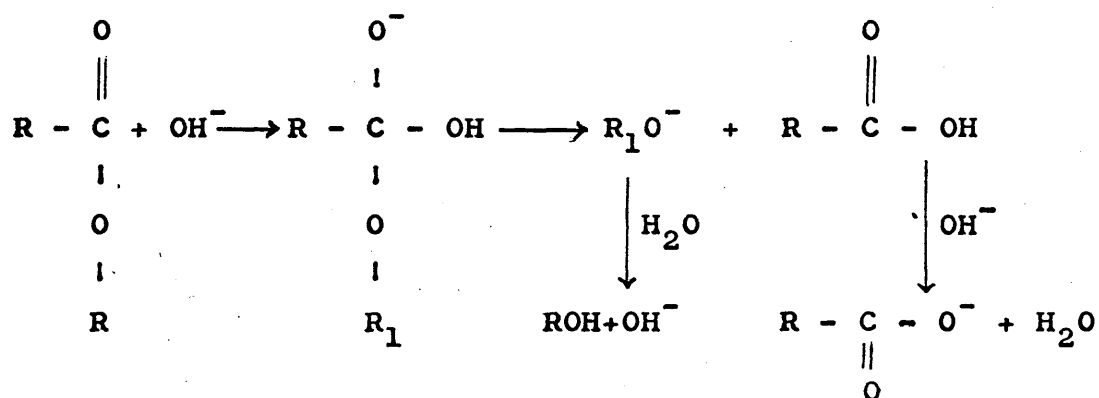


Monocloroacetato
de vinilo

C A P I T U L O I

La hidrólisis alcalina de la mayor parte de los ésteres es, cinéticamente, una reacción de segundo orden, dependiendo la velocidad de hidrólisis de las concentraciones de ester y de ión hidroxilo en el sistema de reacción. Este proceso se realiza mediante la ruptura del enlace oxígeno-grupo acilo.

Uno de los mecanismos que se han propuesto para explicar este fenómeno, indica que la reacción se verifica mediante la adición del ión hidroxilo al grupo ester, formandose un compuesto intermedio, el cual se descompone posteriormente dando un ión alcóxido y un ácido carboxílico, según se indica a continuación.



En los estudios realizados sobre la hidrólisis del poliacetato de vinilo utilizando diversos medios acuosos se ha encontrado que esta reacción sigue en proceso bimolecu-

lar (1) (6).

El sistema acetona-agua ha sido utilizado como disolvente por diversos autores para estudiar la hidrólisis del poliacetato de vinilo, ya que en él son solubles tanto el poliacetato de vinilo a hidrolizar como los productos que se van formando cuando la reacción transcurre.

Se ha demostrado que la saponificación de poliacetato de vinilo en el sistema acetona-agua es autocatalítica (2), (3) (4), aumentando la constante de hidrólisis a medida que la reacción progresa. La naturaleza autocatalítica de esta reacción se ha atribuido a una diferente reactividad que puede existir en los grupos acetatos, la cual depende de si su grupo más próximo en la cadena polimérica es una unidad de acetato o de alcohol.

Sakurada y col. (5) han estudiado este fenómeno en moléculas de bajo peso molecular, encontrando que no se presenta cuando utilizan agua como disolvente. Con el sistema acetona-agua (75-25 en volumen) la constante de hidrólisis varía con la conversión, aunque con menor intensidad que en el caso del poliacetato de vinilo.

Estos autores explican los resultados anteriores suponiendo que el fenómeno de autoaceleración se debe a una concentración local de hidróxido sódico, debido a las atracciones que ejercen los grupos alcohólicos, que van apareciendo en la cadena del polímero, sobre los iones hidroxilos presentes en el sistema de reacción. Esta concentración

local sólo aparecería en el caso del sistema acetona-agua.

Estas ideas no han sido confirmadas experimentalmente o por lo menos nosotros no tenemos referencia de ello.

Considerando las ideas de Sakurada, si el fenómeno autocatalítico en la hidrólisis del poliacetato de vinilo se debe a una concentración local en las proximidades de los grupos acetatos, es razonable pensar que la variación del valor de la constante de hidrólisis con la conversión dependerá de la composición del sistema acetona-agua, disminuyendo cuando se aumente la proporción de agua. Igualmente se puede pensar que la concentración local de la base dependerá de la temperatura, ya que el proceso de adsorción de los iones hidroxilos por los grupos alcohólicos debe de disminuir al aumentar la temperatura. También la concentración total de base en el medio de hidrólisis tendrá una influencia importante.

Estos hechos nos han llevado a estudiar el proceso de autoaceleración en la reacción de hidrólisis del poliacetato de vinilo utilizando como disolvente mezclas de acetona-agua de composición variable y realizando las reacciones a varias temperaturas. También se ha considerado la influencia de la concentración de hidróxido sódico.

Por otro lado, Ohsugi (3) ha encontrado que el grado de polimerización no tiene efecto apreciable en la hidrólisis del poliacetato de vinilo cuando se utiliza el sistema acetona-agua 75:25. Como en el estudio que hemos rea-

lizado sobre la hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo hemos tenido que utilizar como disolvente el sistema acetona-agua 85-15, se ha estudiado también la influencia que tiene el peso molecular en la hidrólisis del poliacetato de vinilo utilizando este disolvente.

PARTE EXPERIMENTAL

POLIMERIZACION DEL ACETATO DE VINILO

En un reactor de 250 ml., que lleva agitador, refrigerante de fflujo, y entrada de nitrógeno, se colocan 50 ml. de benceno purificado, 100 ml. de acetato de vinilo sin inhibidor y el peso correspondiente de Δ, Δ' azobisisobutironitrilo. El sistema de la reacción se coloca en un baño de agua que se encuentra a 72°C. a la vez que se pone en marcha la agitación y el paso de una débil corriente de nitrógeno.

Al cabo de dos horas de iniciada la reacción de polimerización se dá por finalizada. Se enfría el reactor y el polímero se aísla por precipitación en éter de petróleo y se seca en estufa a 60°C.

En la Tabla I se indican las proporciones de cada una de las sustancias utilizadas en las cuatro reacciones realizadas.

PESO MOLECULAR DEL POLIACETATO DE VINILO

El peso molecular de las muestras de poliacetato de vinilo obtenidas se ha realizado por la técnica viscosimétrica, utilizándose un viscosímetro de nivel suspendido ti-

po Ubbelhode.

La ecuación utilizada para calcular los pesos moleculares ha sido (7)

$$[\eta] = 6,18 \times 10^{-5} (\text{Mn})^{0,81}$$

usando como disolvente acetona y la temperatura de 25°C.

En la fig. 1 se indican los cálculos de las viscosidades intrínsecas de cada una de las muestras y en la Tabla II sus pesos moleculares.

Reacción de hidrólisis del poliacetato de vinilo.

Se ha utilizado como medio de hidrolizante una solución de hidróxido sódico en una mezcla de acetona-agua de composición variable. Estas soluciones se han obtenido mezclando una cantidad determinada de acetona con el volumen correspondiente de una solución acuosa de hidróxido sódico al 1%.

Un volumen medido de la solución anterior se coloca en un matraz de medio litro de tres bocas, con agitador y refrigerante de reflujo. El sistema se introduce en un baño de agua termostatzada y que se encuentra a la temperatura deseada. Seguidamente se adiciona el poliacetato de vinilo disuelto en una pequeña cantidad de una mezcla acetona-agua de igual composición que la que tiene la solución de hidróxido sódico.

El proceso hidrolítico que sigue por valoración del

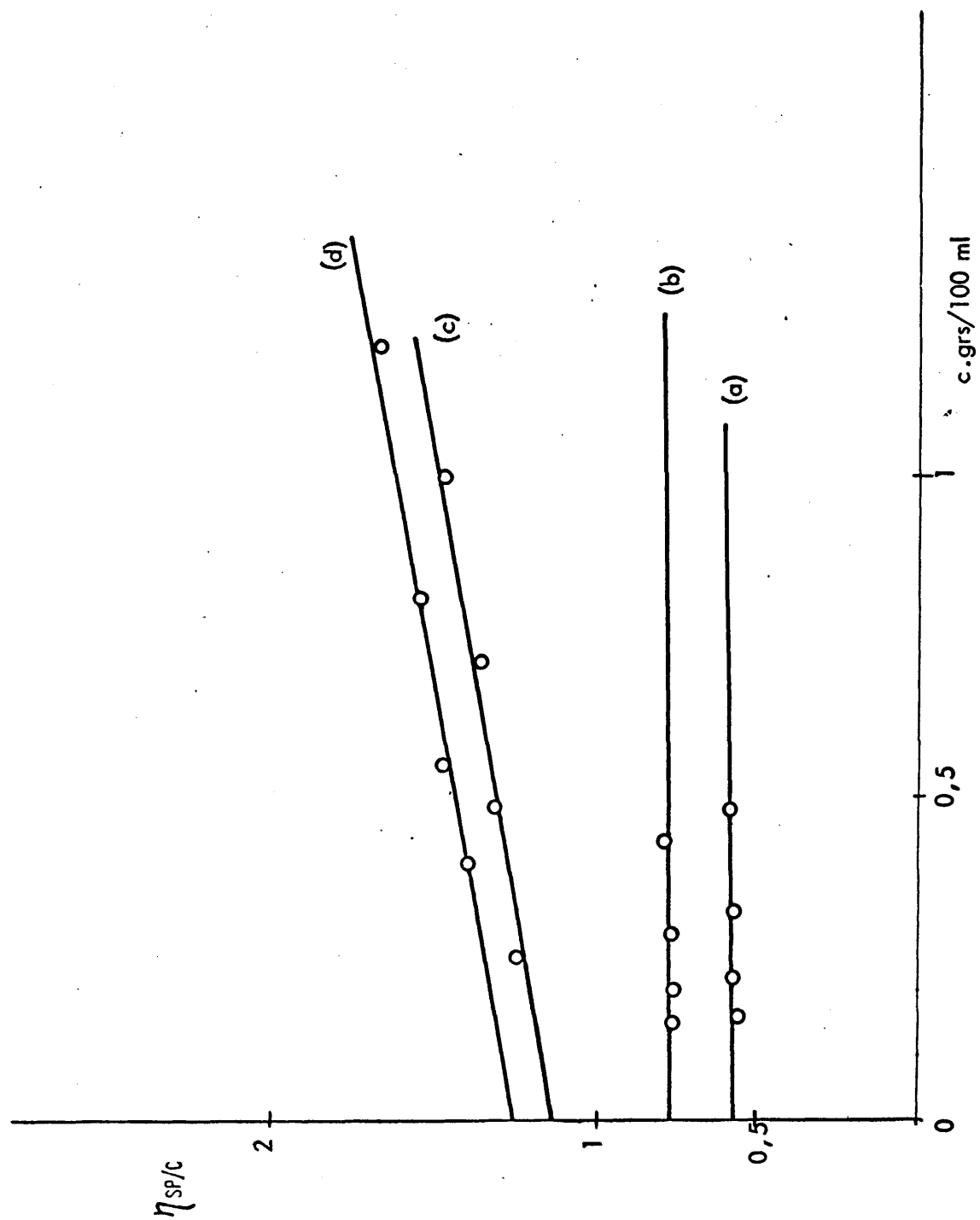


FIG. 1

Medida de viscosidad del poliacetato de vinilo.

(a) Polimero P-1; (b) Polimero P-2; (c) Polimero P-3; (d) Polimero P-4

T A B L A I

Polimerización de acetato de vinilo

Experiencia	Benceno ml.	Acetato de vinilo ml.	Iniciador gr.
P - I	50	100	0,2
P - 2	50	100	0,1
P - 3	50	100	0,05
P - 4	50	100	0,025

T A B L A IIPeso molecular del poli(acetato de vinilo)

Tipo de poli(acetato de vinilo)	Viscosidad intrínseca	$\overline{P_m}$.
P - I	0,57	$0,78 \times 10^5$
P - 2	0,76	$1,11 \times 10^5$
P - 3	1,12	$1,80 \times 10^5$
P - 4	1,26	$2,08 \times 10^5$

contenido en hidróxido sódico con ácido clorhídrico 0,01 N a intervalos de tiempo determinados. La reacción se da por terminada cuando se observa que el polímero comienza a precipitar.

Los resultados obtenidos se indican en las Tablas III a VI y VII a XV.

T A B L A III

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) obtenido en la exp. P-I, en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial de ester $6,28 \times 10^{-5}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico $7,17 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	conversión %
1	3	$1,04 \times 10^{-4}$	1,6
2	6	$2,08 \times 10^{-4}$	3,2
3	9	$5,20 \times 10^{-4}$	8,2
4	12	$7,28 \times 10^{-4}$	11,5
5	15	$12,48 \times 10^{-4}$	19,0
6	18	$17,68 \times 10^{-4}$	28,0
7	21	$24,96 \times 10^{-4}$	39,0
8	24	$29,12 \times 10^{-4}$	46,0
9	27	$35,36 \times 10^{-4}$	56,0
10	30	$40,56 \times 10^{-4}$	64,0
11	33	$44,72 \times 10^{-4}$	71,0
12	36	$47,84 \times 10^{-4}$	76,0
13	39	$48,88 \times 10^{-4}$	78,0
14	42	$52,00 \times 10^{-4}$	82,0

T A B L A IV

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) obtenido en la exp. P-2, en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial de ester $6,28 \times 10^{-3}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico $7,69 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	conversión %
1	3	$1,04 \times 10^{-4}$	1,6
2	6	$3,12 \times 10^{-4}$	5,0
3	9	$6,24 \times 10^{-4}$	10,0
4	12	$11,44 \times 10^{-4}$	18,0
5	15	$16,64 \times 10^{-4}$	26,0
6	18	$22,88 \times 10^{-4}$	36,0
7	21	$30,16 \times 10^{-4}$	47,0
8	24	$36,40 \times 10^{-4}$	57,0
9	27	$47,64 \times 10^{-4}$	68,0
10	30	$45,76 \times 10^{-4}$	72,0
11	33	$50,99 \times 10^{-4}$	81,0
12	36	$52,00 \times 10^{-4}$	82,0
13	39	$53,00 \times 10^{-4}$	84,0

T A B L A V

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) obtenido en la exp. P-3 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial del ester $6,28 \times 10^{-3}$ moles/l.
 Concentración inicial del hidróxido sódico $2,1 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	3	$1,0 \times 10^{-4}$	1,5
2	6	$2,0 \times 10^{-4}$	3,18
3	9	$4,0 \times 10^{-4}$	6,37
4	12	$8,0 \times 10^{-4}$	12,7
5	15	$14,0 \times 10^{-4}$	22,3
6	18	$22,0 \times 10^{-4}$	35,0
7	21	$30,0 \times 10^{-4}$	47,0
8	24	$37,0 \times 10^{-4}$	58,0
9	27	$42,0 \times 10^{-4}$	67,0
10	30	$46,0 \times 10^{-4}$	73,2
11	33	$48,0 \times 10^{-4}$	78,0
12	36	$51,0 \times 10^{-4}$	81,2

T A B L A VI

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) obtenido en la exp. P-4 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial de ester $6,28 \times 10^{-3}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico $7,33 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	3	$1,04 \times 10^{-4}$	1,6
2	6	$2,08 \times 10^{-4}$	3,0
3	9	$3,12 \times 10^{-4}$	5,0
4	12	$6,24 \times 10^{-4}$	10,0
5	15	$11,44 \times 10^{-4}$	18,0
6	18	$18,72 \times 10^{-4}$	29,0
7	21	$27,04 \times 10^{-4}$	43,0
8	24	$34,32 \times 10^{-4}$	54,0
9	27	$38,48 \times 10^{-4}$	61,0
10	30	$44,72 \times 10^{-4}$	71,0
11	33	$48,88 \times 10^{-4}$	77,0
12	36	$50,96 \times 10^{-4}$	81,0
13	39	$52,00 \times 10^{-4}$	82,0
14	42	$53,00 \times 10^{-4}$	84,0

T A B L A VII

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) en el sistema acetona-agua 85:15 a 20°C.
 Concentración inicial de ester $6,26 \times 10^{-3}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico $7,59 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	5	$2,03 \times 10^{-4}$	3
2	15	$3,12 \times 10^{-4}$	5
3	20	$10,12 \times 10^{-4}$	16
4	23	$13,53 \times 10^{-4}$	22
5	26	$18,72 \times 10^{-4}$	30
6	29	$23,92 \times 10^{-4}$	38
7	32	$30,16 \times 10^{-4}$	48
8	35	$33,28 \times 10^{-4}$	52
9	38	$38,48 \times 10^{-4}$	60
10	41	$41,70 \times 10^{-4}$	66
11	44	$45,76 \times 10^{-4}$	73

T A B L A VIII

Hidrólisis del poliacetato de vinilo en el sistema acetona-agua 80±20 a 20°C.

Concentración inicial de ester $1,29 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $1,94 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	5	$2,08 \times 10^{-4}$	1,6
2	10	$9,46 \times 10^{-4}$	7,3
3	13	$17,68 \times 10^{-4}$	13,7
4	16	$28,00 \times 10^{-4}$	22,4
5	19	$43,68 \times 10^{-4}$	34,0
6	22	$59,28 \times 10^{-4}$	45,9
7	25	$72,80 \times 10^{-4}$	56,0
8	28	$85,28 \times 10^{-4}$	66,0
9	31	$93,60 \times 10^{-4}$	73,1

T A B L A IX

Hidrólisis de poliacetato de vinilo en el sistema acetona-agua 75:25 a 20°C.

Concentración inicial de ester $1,21 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $2,09 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	10	$12,6 \times 10^{-4}$	10
2	15	$17,22 \times 10^{-4}$	14
3	20	$27,04 \times 10^{-4}$	22
4	23	$54,12 \times 10^{-4}$	44
5	26	$54,12 \times 10^{-4}$	44
6	29	$63,90 \times 10^{-4}$	53
7	32	$76,26 \times 10^{-4}$	63
8	35	$83,64 \times 10^{-4}$	69
9	38	$93,48 \times 10^{-4}$	77
10	41	$93,48 \times 10^{-4}$	77
11	44	$98,40 \times 10^{-4}$	81

T A B L A X

Hidrólisis del poliacetato de vinilo en el sistema acetona-agua 70:30 a 20°C.

Concentración inicial de ester $1,09 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $3,05 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	5	$4,92 \times 10^{-4}$	4,5
2	10	$9,80 \times 10^{-4}$	9,0
3	15	$17,22 \times 10^{-4}$	15,7
4	18	$31,98 \times 10^{-4}$	29,3
5	21	$44,02 \times 10^{-4}$	40,0
6	24	$54,12 \times 10^{-4}$	49,6
7	27	$68,88 \times 10^{-4}$	63,0
8	30	$76,26 \times 10^{-4}$	70,0
9	33	$81,18 \times 10^{-4}$	74,0
10	36	$86,10 \times 10^{-4}$	79,0

T A B L A X I

Hidrólisis del poliacetato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de ester $6,28 \times 10^{-3}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $8,1 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	3	1×10^{-4}	1,5
2	6	2×10^{-4}	3,2
3	9	4×10^{-4}	6,4
4	12	8×10^{-4}	12,7
5	15	14×10^{-4}	22,3
6	18	22×10^{-4}	35,0
7	21	30×10^{-4}	47,0
8	24	37×10^{-4}	58,0
9	27	42×10^{-4}	67,0
10	30	46×10^{-4}	73,2
11	33	48×10^{-4}	76,4
12	36	51×10^{-4}	81,2

T A B L A X I I

Hidrólisis del poliacetato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 30°C.

Concentración inicial de ester $8,61 \times 10^{-3}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $7,1 \times 10^{-5}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	3	$2,08 \times 10^{-4}$	2,4
2	6	$5,20 \times 10^{-4}$	6,0
3	8	$8,32 \times 10^{-4}$	9,6
4	10	$13,52 \times 10^{-4}$	15,7
5	12	$19,76 \times 10^{-4}$	22,9
6	14	$28,08 \times 10^{-4}$	37,6
7	16	$35,36 \times 10^{-4}$	41,0
8	18	$41,60 \times 10^{-4}$	48,3
9	20	$47,84 \times 10^{-4}$	55,6
10	22	$52,00 \times 10^{-4}$	60,3
11	24	$55,12 \times 10^{-4}$	64,0
12	26	$59,28 \times 10^{-4}$	68,8
13	30	$63,44 \times 10^{-4}$	73,6
14	35	$66,56 \times 10^{-4}$	77,3

T A B L A XIII

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) en el sistema acetona-agua 85:15 a 35°C.
 Concentración inicial de ester $6,28 \times 10^{-3}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico $7,07 \times 10^{-3}$ moles/l..

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	4	$2,08 \times 10^{-4}$	3,3
2	6	$7,28 \times 10^{-4}$	11,6
3	8	$16,60 \times 10^{-4}$	26,0
4	10	$26,00 \times 10^{-4}$	41,4
5	12	$33,28 \times 10^{-4}$	52,0
6	14	$39,52 \times 10^{-4}$	62,0
7	16	$45,76 \times 10^{-4}$	72,8
8	18	$45,76 \times 10^{-4}$	72,8
9	20	$48,88 \times 10^{-4}$	77,8

T A B L A X I V

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) en el sistema acetona-agua 85:15 a 20°C.

Concentración inicial de ester $1,27 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $6,82 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	5	$1,1 \times 10^{-4}$	0,8
2	10	$4,4 \times 10^{-4}$	3,4
3	15	$7,7 \times 10^{-4}$	6,0
4	20	$13,2 \times 10^{-4}$	10,4
5	25	$22,0 \times 10^{-4}$	18,0
6	30	$30,8 \times 10^{-4}$	25,0
7	35	$45,1 \times 10^{-4}$	35,5
8	40	$47,3 \times 10^{-4}$	38,7
9	45	$57,8 \times 10^{-4}$	43,0
10	55	$59,4 \times 10^{-4}$	48,6
11	65	$67,1 \times 10^{-4}$	52,8

T A B L A XV

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo) en el sistema acetona-agua 85:15 a 20°C.

Concentración inicial de ester $2,76 \times 10^{-3}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $8,14 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado moles/l.	Conversión %
1	10	$1,1 \times 10^{-4}$	3,9
2	20	$4,4 \times 10^{-4}$	15,7
3	25	$8,8 \times 10^{-4}$	31,5
4	30	$14,3 \times 10^{-4}$	52,0
5	35	$18,7 \times 10^{-4}$	67,7
6	40	$24,2 \times 10^{-4}$	87,6
7	45	$26,4 \times 10^{-4}$	95,6

RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 2 se indican las curvas de hidrólisis de las cuatro muestras estudiadas de poliacetato de vinilo con peso molecular diferentes y cuyos pesos moleculares varían entre 78,000 y 208.000.

Por diferenciación de estas curvas de hidrólisis y aplicando la ecuación

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x)$$

se ha obtenido los valores de la constante k de reacción a diferentes grados de conversión.

En esta ecuación "a" representa la concentración inicial de ester, "b" la concentración inicial de hidróxido sódico y "x" la concentración de ester hidrolizado al tiempo t.

El valor de k es puramente ficticio, ya que no se conocen las concentraciones reales de las sustancias reactivas a las cuales se encuentra ligada.

En la Tabla XVI se indican los valores de k en función de la conversión para las cuatro muestras de poliacetato indicadas.

En la fig. 3 se ha representado el valor de k a diferentes conversiones frente al grado de conversión.

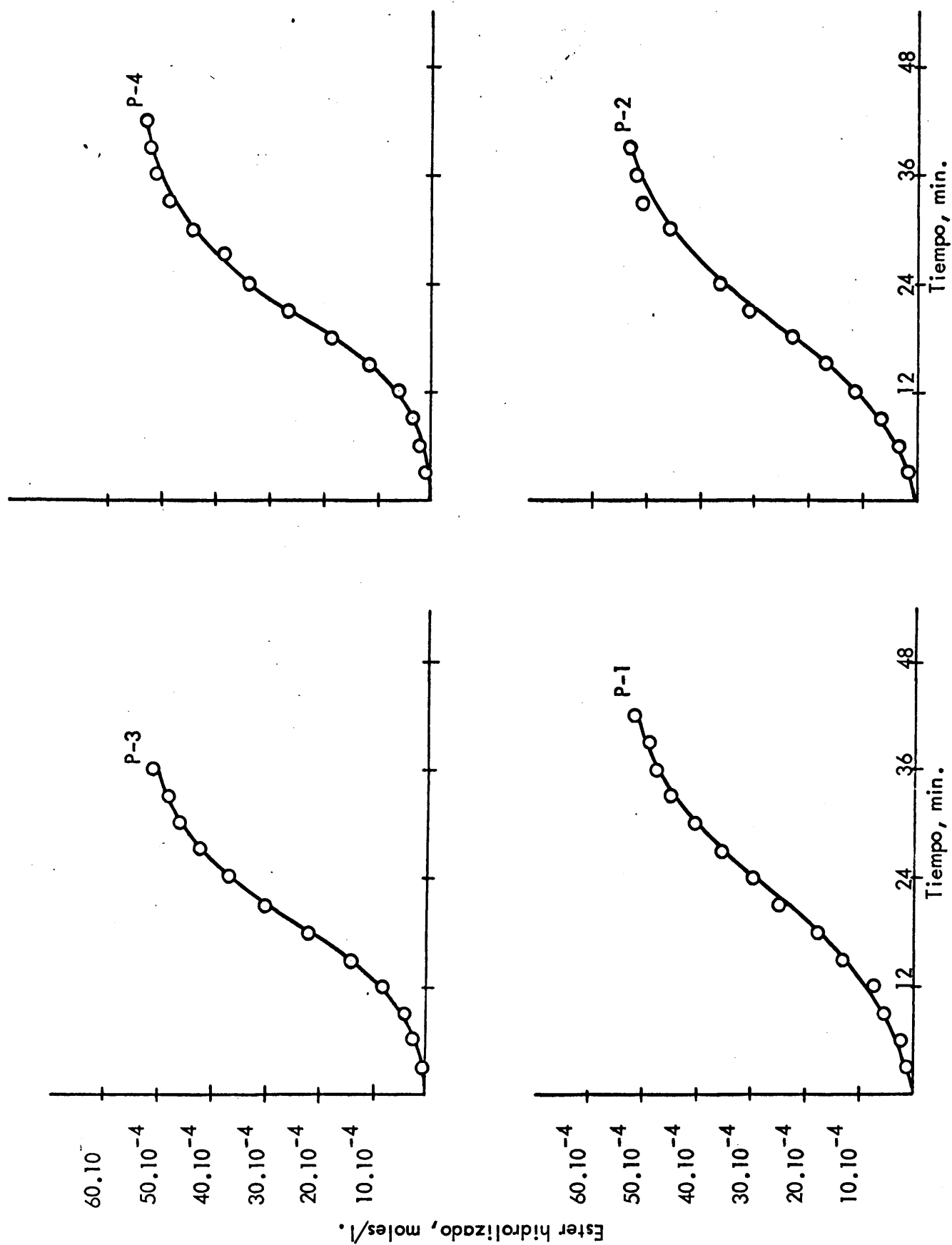


FIG. 2.- Hidrólisis de poliacetato de vinilo en función del tiempo y del peso molecular.

T A B L A XVI

Valores de k en función del grado de conversión en la hidrólisis de poli(acetato de vinilo) con peso molecular diferente.

Polímero	Grado de conversión %	k l.moles ⁻¹ min. ⁻¹
P_1	28,0	7,8
	39,0	11,7
	46,0	12,9
	56,0	16,6
	64,0	19,9
P_2	18,0	5,2
	26,0	7,3
	36,0	9,6
	47,0	14,0
	57,0	18,8
P_3	1,5	0,66
	12,7	4,31
	35,0	11,12
	47,0	15,30
	58,0	16,60
P_4	67,0	19,50
	10,0	3,2
	18,0	5,6
	29,0	9,1
	43,0	14,0
	54,0	16,2
	61,0	19,2

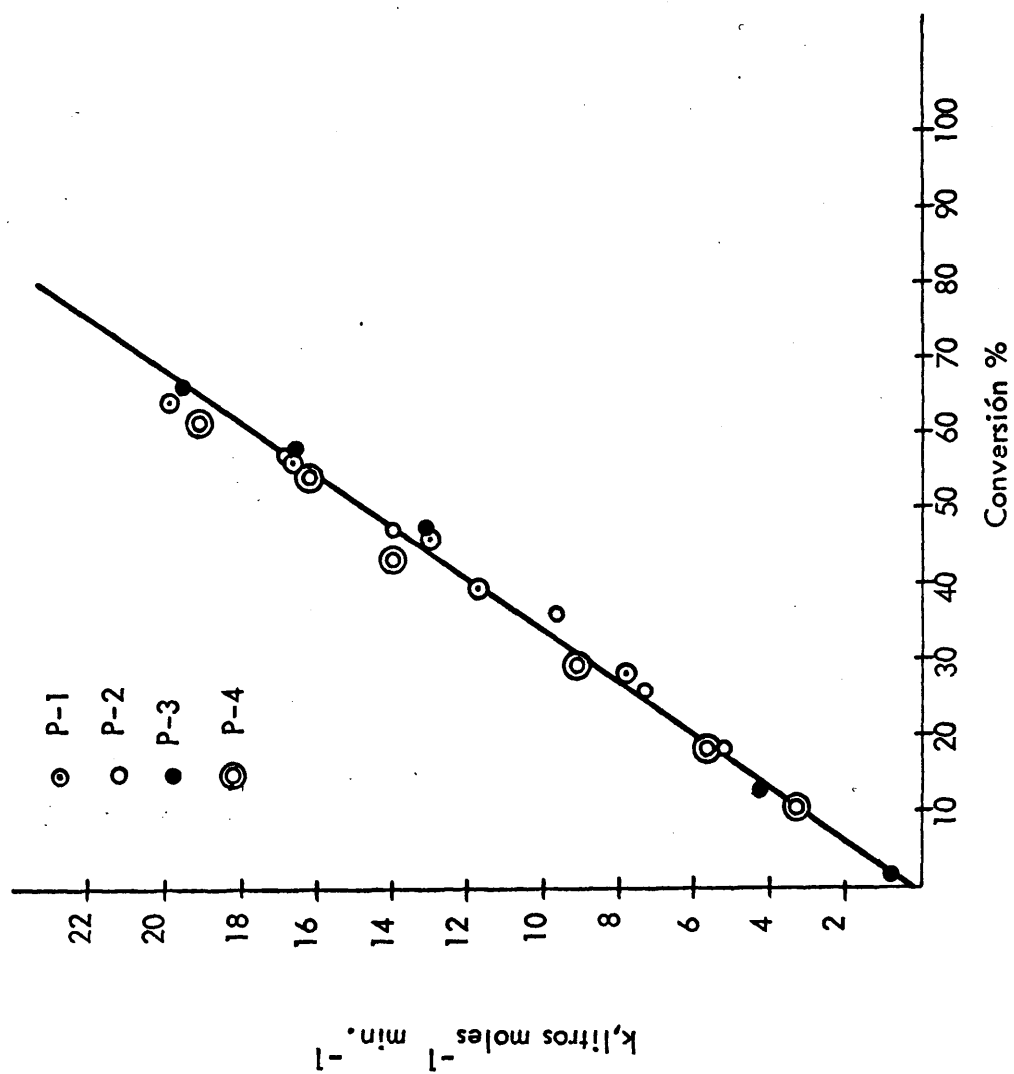


FIG. 3.- Variación de k con el grado de conversión en la hidrólisis de poliacetato de vinilo.

Los resultados obtenidos en todas las reacciones permiten considerar que k varía linealmente con el grado de conversión y que los valores de k que se obtienen en las cuatro reacciones pertenecen a la misma recta. El fenómeno de autoaceleración de la reacción de hidrólisis vendrá determinado por la pendiente de esta recta.

De otro lado, la extrapolación a conversión cero de estas representaciones permite obtener el valor de k_0 o constante inicial de la reacción de hidrólisis y por lo tanto del proceso al azar.

Naturalmente al extrapolar los valores de las cuatro representaciones se obtiene la misma k_0 .

De estos resultados se deduce que el proceso de hidrólisis en el poliacetato de vinilo es independiente del peso molecular cuando se utiliza como disolvente el sistema acetona-agua 85-15 en volumen, ya que tanto la constante k_0 del proceso al azar como el fenómeno de autoaceleración, representado por la pendiente de la recta que indica la variación de k con la conversión, se conservan constantes.

Estos resultados se encuentran de acuerdo con los obtenidos por Ohsugi (3) cuando hidroliza este polímero utilizando como disolvente acetona-agua 75-25 en volumen, y pueden explicarse por la teoría de que la reactividad de los grupos funcionales no varía cuando se encuentran en cadenas

poliméricas.

El hecho de que la reacción de hidrólisis del poliace-
tato de vinilo no dependa del peso molecular del polímero,
permite considerar que esto mismo sucederá en el caso de
copolímeros de acetato de vinilo con otros ésteres viníli-
cos, lo cual hace posible estudiar la hidrólisis de estos
copolímeros sin necesidad de medir su peso molecular.

La fig. 4 indica las curvas de hidrólisis del poliace-
tato de vinilo obtenidas utilizando como disolvente mez-
clas de acetona-agua de composición variable (85:15, 80:20,
75:25 y 70:30 en volumen), realizando todas las reacciones
a 20°C.

La fig. 5 muestra las curvas de hidrólisis del poli-
acetato de vinilo realizadas a diversas temperaturas (20°C.,
25°C., 30°C. y 35°C.), utilizando el sistema acetona-agua
85-15 como disolvente.

En la fig. 6 se indica las curvas de hidrólisis del
poliacetato de vinilo realizadas a la misma temperatura y
usando el mismo sistema, acetona-agua 85-15, como disolven-
te, pero utilizando concentraciones variables de ester y
de hidróxido de sodio.

En las Tablas XVII, XVIII y XIX se expresan los va-
lores de k a diversos grados de conversión obtenidos en las
reacciones de hidrólisis indicadas anteriormente.

Las figs. 7, 8 y 9 representan la variación de k en
función de la conversión para estas mismas reacciones.

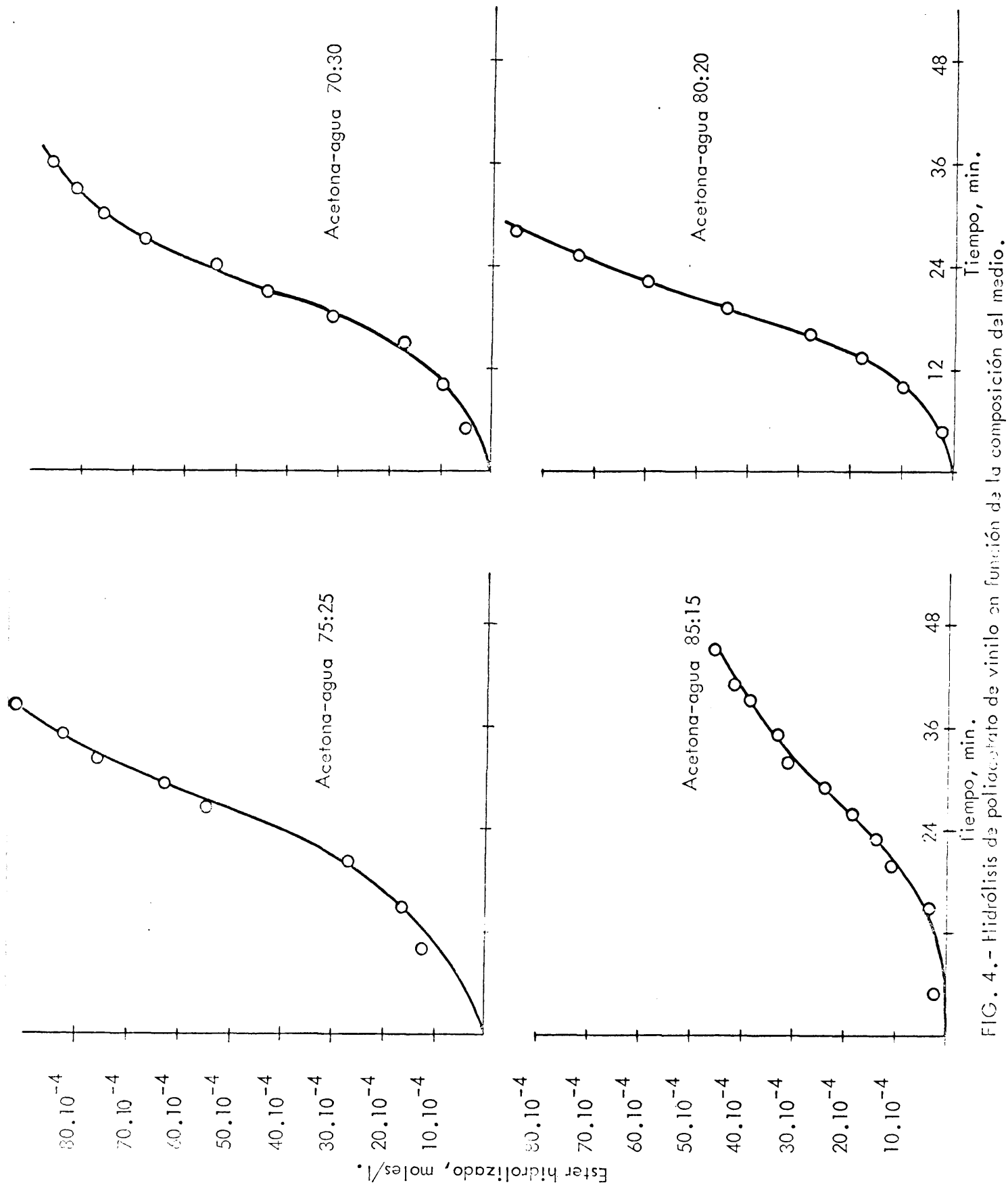


FIG. 4.- Hidrólisis de poliacrílato de vinilo en función de la composición del medio.

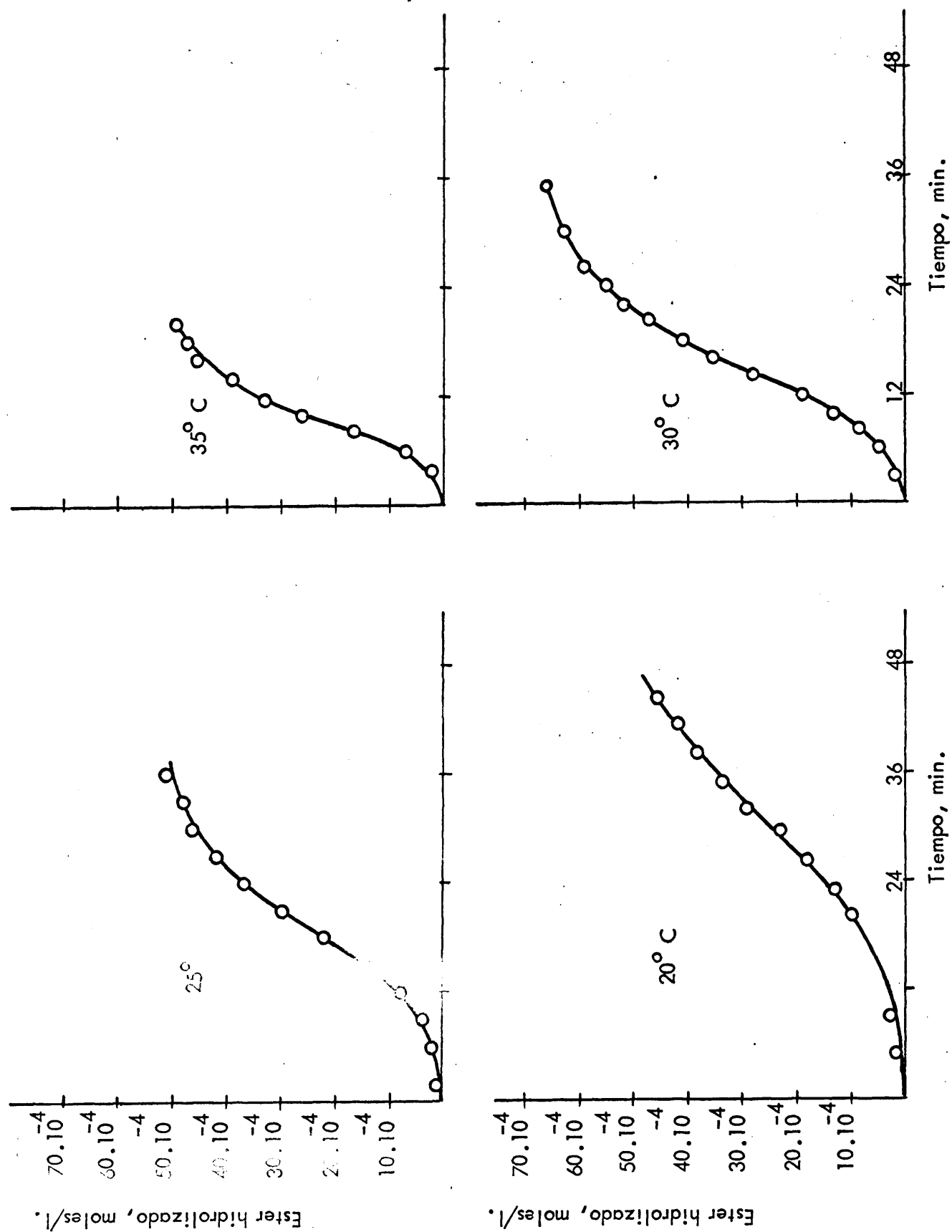
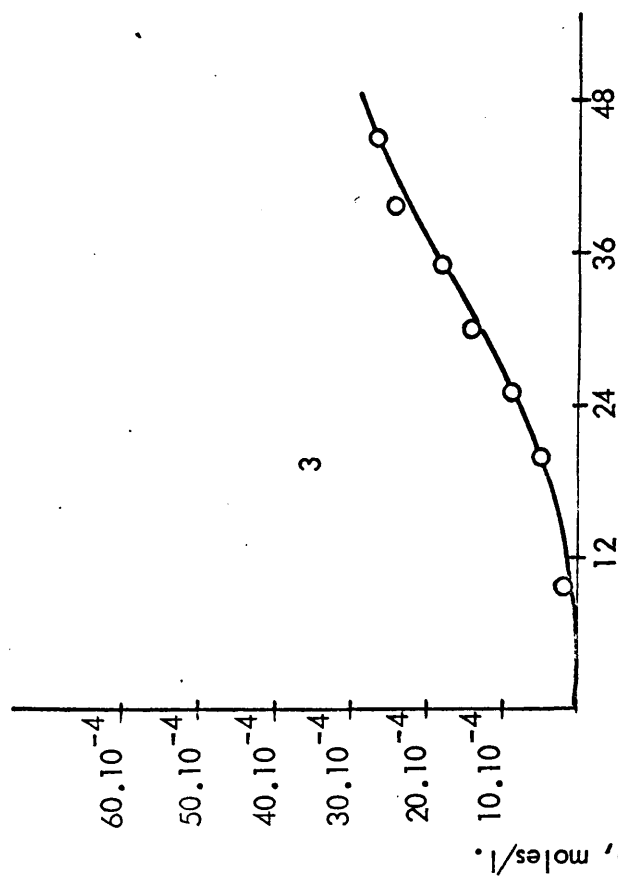


FIG. 5.- Hidrólisis de poliacetato de vinilo a varias temperaturas.



1. $\text{NaOH/Ester} = 7,59 \cdot 10^{-3} / 6,28 \cdot 10^{-3}$
2. $\text{NaOH/Ester} = 6,82 \cdot 10^{-3} / 1,27 \cdot 10^{-2}$
3. $\text{NaOH/Ester} = 8,14 \cdot 10^{-3} / 2,76 \cdot 10^{-3}$

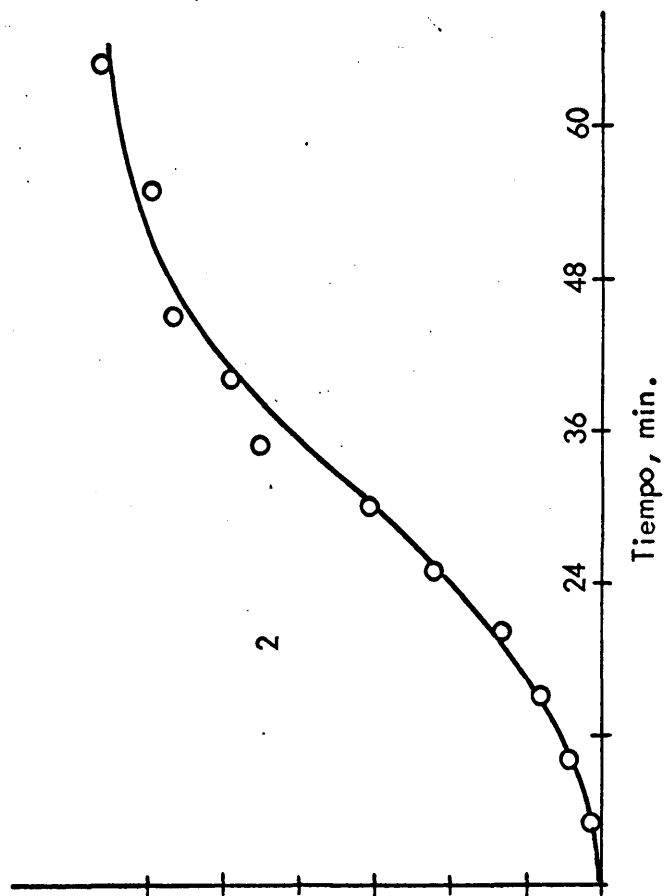
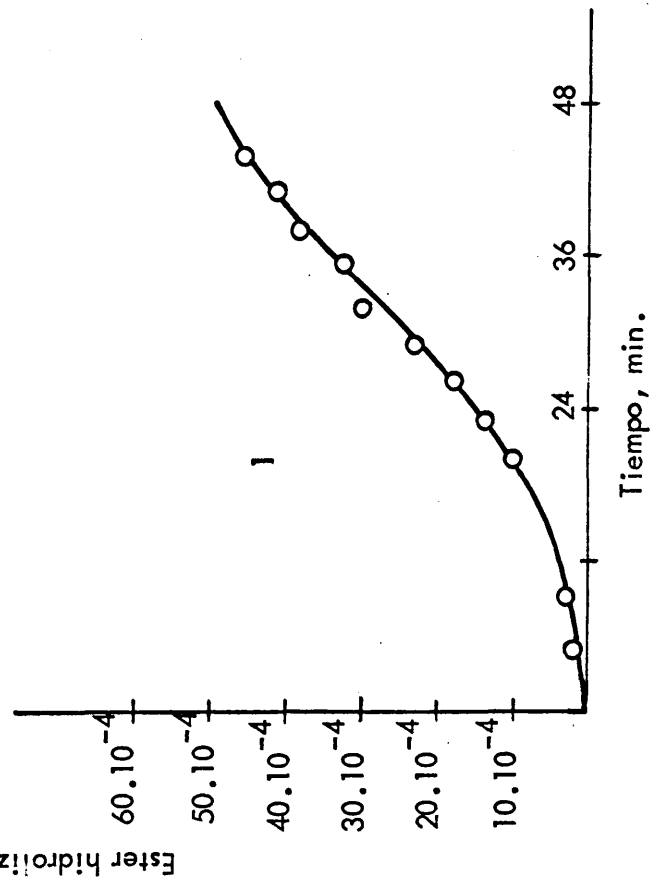


FIG. 6.- Hidrólisis de poliactato de vinilo utilizando relaciones variables de NaOH/Ester.

T A B L A XVII

Valores de k en función del grado de conversión en la hidrólisis de poli(acetato de vinilo) utilizando como disolvente mezcla de acetona-agua con composición variable.

Composición del sistema acetona agua; % en volumen	Grado de conversión %	k 1.moles ⁻¹ min. ⁻¹
85:15	16,0	3,7
	30,0	6,6
	38,0	9,0
	52,0	12,2
	60,0	13,2
80:20	7,3	0,8
	22,4	2,4
	34,0	3,5
	56,0	6,5
	66,0	7,5
75:25	14,0	1,2
	22,0	1,7
	44,0	4,0
	63,0	5,0
	69,0	5,5
70:30	15,7	1,0
	29,3	2,0
	40,0	2,3
	50,0	2,6
	63,0	3,5

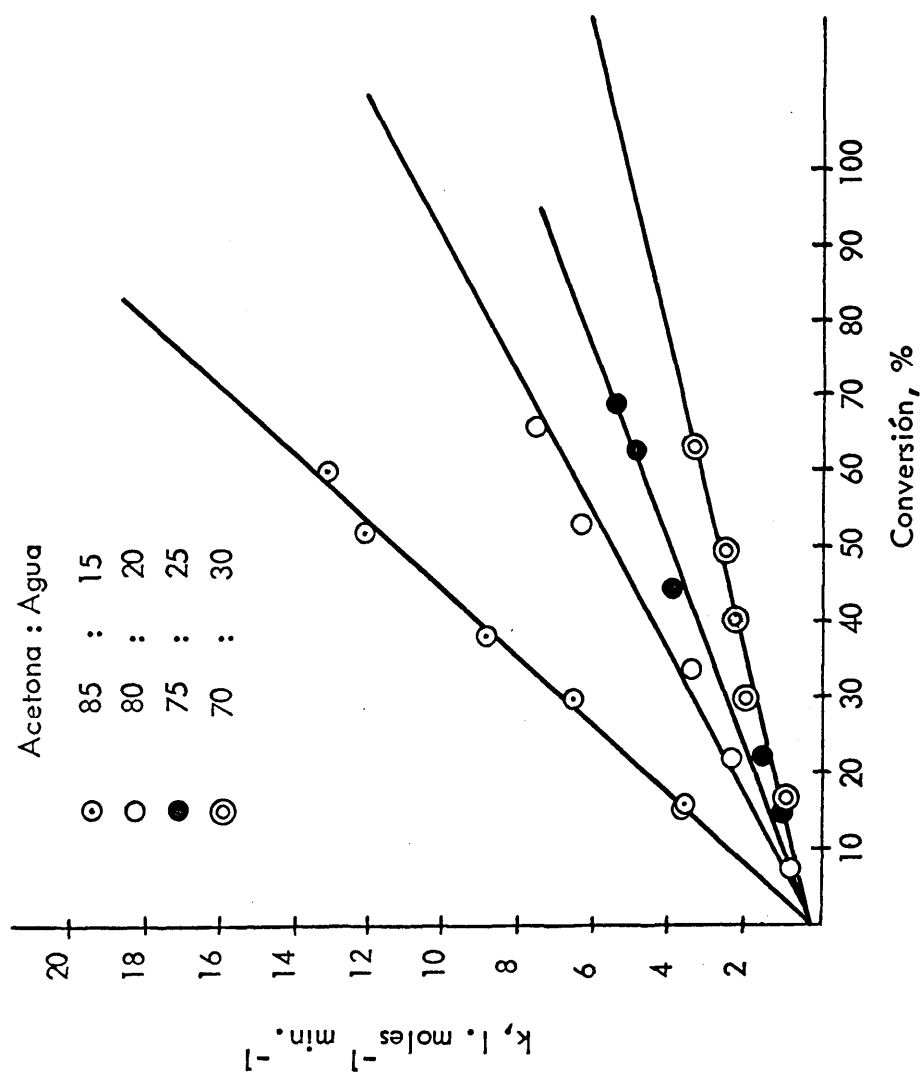


FIG. 7.- Variación de k con el grado de conversión y con la composición del medio en la hidrólisis de poliacetato de vinilo.

T A B L A XVIII

Valores de k en función del grado de conversión en la hidrólisis de poli(acetato de vinilo) a diversas temperaturas.

Temperatura °C.	Grado de conversión %	k l.moles ⁻¹ min. ⁻¹
20	16,0	3,7
	30,0	6,6
	38,0	9,0
	52,0	12,2
	60,0	13,2
25	1,5	0,6
	12,7	4,3
	35,0	11,2
	47,0	15,3
	58,0	16,6
	67,0	19,5
30	9,6	4,0
	32,6	13,8
	41,0	19,3
	48,3	23,8
	60,3	29,5
35	11,0	8,3
	26,0	18,0
	41,0	26,3
	52,0	30,3
	62,0	35,8

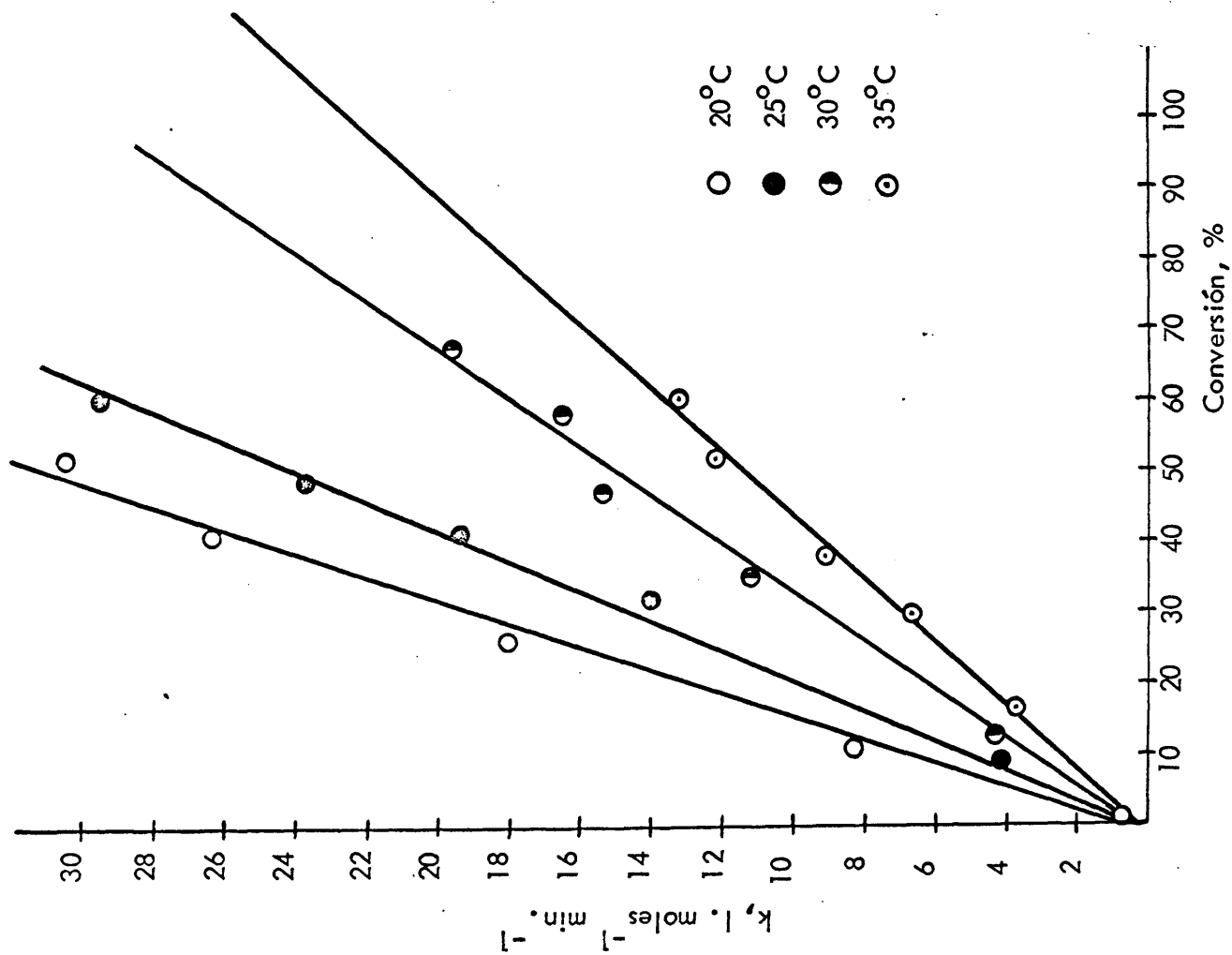


FIG. 8.- Variación de k con el grado de conversión y con la temperatura en la hidrólisis de poliacetato de vinilo.

T A B L A X I X

Valores de k en función del grado de conversión en la hidrólisis de poli(acetato de vinilo) utilizando concentraciones variables de ester e hidróxido sódico.

Concentración inicial del ester moles/l.	Concentración inicial de NaOH moles/l.	Grado de conversión %	k ⁻¹ min. ⁻¹ l.Moles ⁻¹
6,28 x 10 ⁻³	7,59 x 10 ⁻³	16,0	3,7
		30,0	6,6
		38,0	9,0
		52,0	12,2
		60,0	13,2
2,76 x 10 ⁻³	8,14 x 10 ⁻³	15,7	4,0
		31,5	6,5
		52,0	12,8
		68,0	16,3
1,22 x 10 ⁻²	6,82 x 10 ⁻³	18,0	3,8
		25,0	4,9
		38,7	8,5
		43,0	8,8
		48,0	10,4

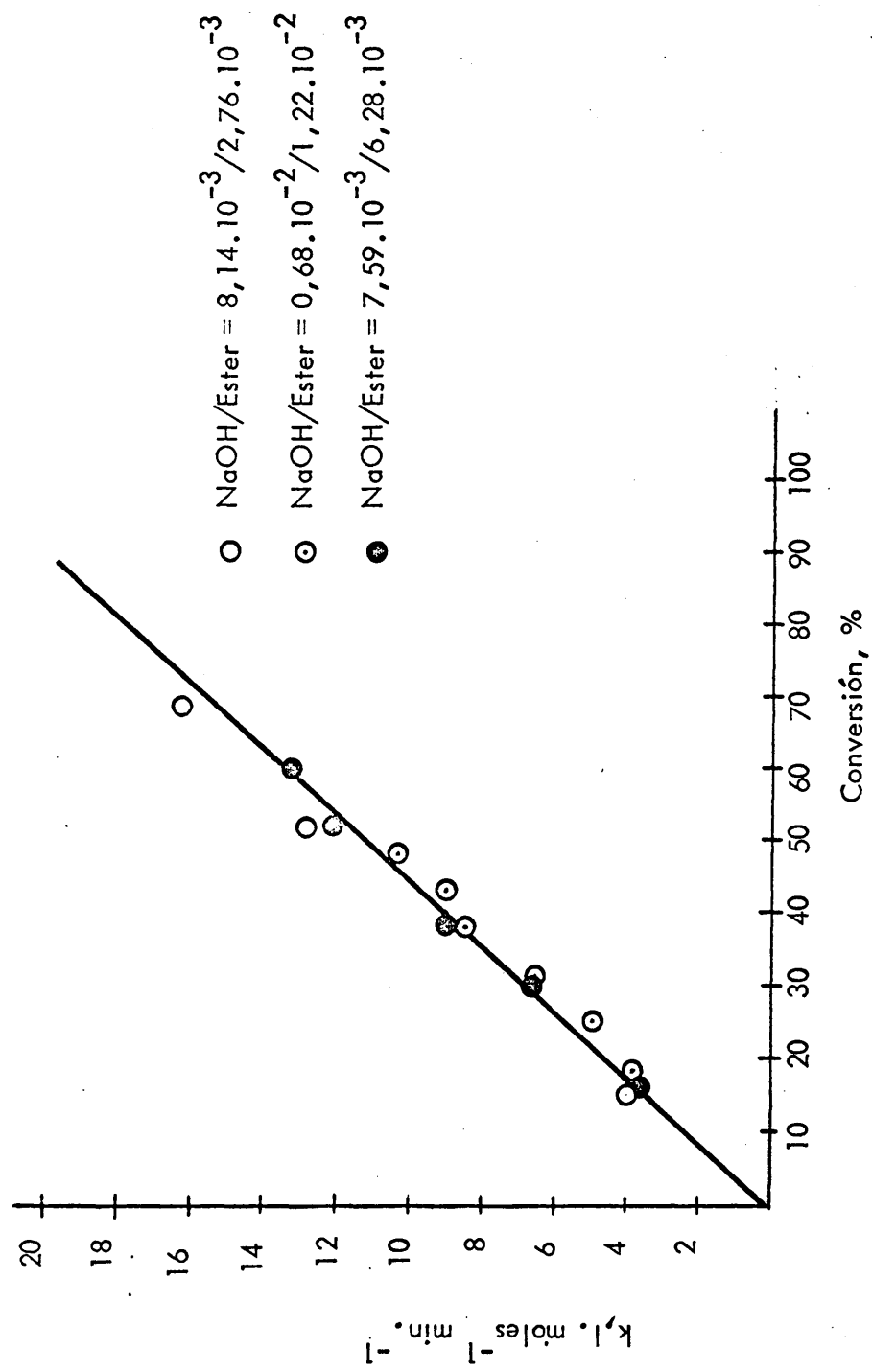


FIG. 9.- Variación de k con el grado de conversión y con la relación NaOH/Ester en la hidrólisis de poliacetato de vinilo.

Los resultados obtenidos indican que k varía linealmente con la conversión. Sin embargo, los valores de k se encuentran en rectas diferentes cuando se cambia la composición del sistema disolvente utilizado y cuando se varía la temperatura a la que se realiza la reacción.

En los dos casos anteriormente indicados, la pendiente de las rectas obtenidas es mayor cuanto menor es la proporción de agua en el disolvente y mayor es la temperatura.

La concentración de hidróxido sódico en el sistema de reacción no tiene influencia en la variación de k con la conversión.

El valor de k_0 resulta ser independiente del medio que se utiliza como disolvente cuando se conserva constante la temperatura, aunque su valor se hace mayor cuando se eleva la temperatura.

Estos resultados indican que en el momento inicial de la reacción el proceso es independiente de la composición de la mezcla acetona-agua. Por el contrario el fenómeno de autoaceleración se ve favorecido cuando el contenido de agua en el disolvente es menor y cuando se eleva la temperatura. Sin embargo, es independiente de la concentración de hidróxido sódico.

En conjunto, estos hechos no están de acuerdo con la teoría de Sakurada, el cual considera que el fenómeno de autoaceleración se debe a una concentración local de iones hidroxilos en las proximidades de los grupos acetato conti

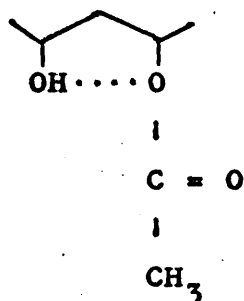
guos a grupos hidroxilos y que no se presenta cuando se utiliza únicamente agua como disolvente.

La pendiente de las rectas que indican la variación de k con la conversión, muestran que el fenómeno de auto-aceleración se hace mayor cuando se eleva la temperatura. Esto no es compatible con las ideas de Sakurada, ya que si apareciera una concentración local motivada por un fenómeno de adsorción, ésta se haría menor al aumentar la temperatura, puesto que este fenómeno depende exponencialmente de la temperatura pero en forma negativa.

Por otro lado, el fenómeno de la autoaceleración es independiente de la concentración de hidróxido sódico en el medio de hidrólisis, lo cual tampoco es compatible con la idea de la concentración local, ya que ésta sería dependiente de la concentración total de hidróxido sódico en el medio, y por lo tanto, influiría de alguna forma en el fenómeno de autoaceleración, hecho que no aparece reflejado experimentalmente.

Parece lógico considerar, por lo tanto, que el fenómeno de autoaceleración tiene otro origen diferente al indicado por Sakurada.

En el estudio bibliográfico que hemos realizado Henber y col. (8) describen la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre el grupo hidroxilo y el ester en un monoester de 1,3 glicol, según se indica a continuación:



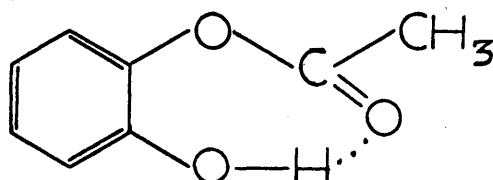
Este puente de hidrógeno facilita la hidrólisis del grupo ester, el cual se hidroliza más fácilmente que un ester normal.

Babord (9) también indica la formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el grupo ester en diferentes hidroxiesteres.

Biggins (10) ha estudiado por infrarrojo la formación de puentes de hidrógeno internos en monoacetatos de catecol, demostrando que la creación de estos enlaces depende del medio en que se encuentra la sustancia, ya que pueden ser sustituidos por otros que se forman entre el producto considerado y el disolvente, cuando éste es lo suficientemente polar.

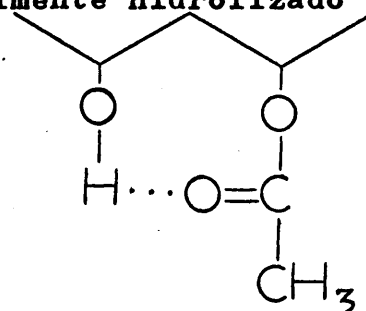
Hansen (11) ha estudiado la hidrólisis del monoacetato de catecol, encontrando que esta reacción se realiza a una velocidad 700 veces superior a la que tiene lugar en un grupo acetato semejante aislado. Este autor atribuye este hecho a la aparición de puentes de hidrógeno internos del tipo que

se indican a continuación.



De otro lado Negai y col. (12) han demostrado por espectrografía infrarroja la existencia de enlaces de hidrógeno internos en el poliacetato de vinilo parcialmente hidrolizado. En el espectro correspondiente encuentran una banda a 1715 cm^{-1} , la cual se atribuye a un enlace de hidrógeno entre un grupo hidroxilo y el oxígeno del grupo carbonilo de una unidad ester contigua.

Estos hechos permiten considerar la formación de enlaces internos de hidrógeno en el poliacetato de vinilo parcialmente hidrolizado según el esquema.



Según nuestras ideas, deducidas de los hechos experimentales y de los datos bibliográficos, es a estos puentes de hidrógeno a los que podemos atribuir el origen del efecto de autoaceleración en la hidrólisis del poliacetato de vinilo, ya que su formación dará lugar a un desplazamiento electrónico que facilitará el ataque de la función ester por el

ión hidroxilo.

Los resultados experimentales pueden explicarse si se acepta que es éste el mecanismo de autoaceleración en ésta reacción.

Por un lado los resultados obtenidos por Biggins y col. (10) permiten suponer que la formación de los enlaces de hidrógeno internos se realizará más difícilmente a medida que se aumenta la concentración de agua en la mezcla acetona-agua, ya que al ser el medio más polar aparecerá más fácilmente el fenómeno de solvatación de los grupos hidroxilos creados en la estructura polimérica. Esto dificultará la creación de los puentes de hidrógeno internos, produciéndose de esta forma una disminución del fenómeno de la autoaceleración.

La influencia de la temperatura en la autocatálisis del poliacetato de vinilo es más compleja, siendo necesario admitir la existencia de factores competitivos.

De una parte la elevación de la temperatura haría que el enlace de hidrógeno interno fuera menos consistente, y, por lo tanto; daría lugar a una influencia negativa.

Al aumentar la temperatura también se incrementa el valor de la constante k_0 , que es la que determina la intensidad con que se realiza el proceso al azar. Por lo tanto el incremento de k_0 hace que se creen mayor número de grupos hidroxilos iniciadores de secuencias independientes, aumentando con ello el número de grupos hidroxilos contiguos a grupos acetatos. Esto naturalmente incrementará el

número de enlaces de hidrógeno, favoreciéndose de esta forma el fenómeno de la autoaceleración.

Al incrementarse el valor de la temperatura también ha de ser mayor el valor de la constante k de hidrólisis a un grado de conversión determinado. En este incremento de k quedará reflejado el que se debe al aumento del valor de la constante k_0 , o constante del proceso al azar, y el que tendrá la verdadera constante de hidrólisis del grupo acetato que soporta un enlace de hidrógeno.

Es de esperar que el conjunto de estos tres factores darán lugar a un incremento de la constante k ficticia de hidrólisis cuando se eleva la temperatura de acuerdo con los resultados experimentales.

Naturalmente, y de acuerdo con esta teoría, el proceso de autoaceleración en la hidrólisis del poliacetato de vinilo será independiente de la concentración de hidróxido sódico en el sistema de reacción, ya que el número de puentes de hidrógeno, y su intensidad, no se verá afectado por la concentración de hidróxido sódico en el medio de reacción.

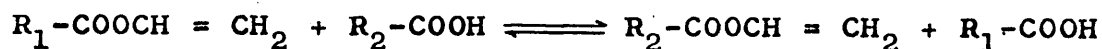
C A P I T U L O I I

SINTESIS Y PURIFICACION DE ESTERES VINILICOS

Algunos de los ésteres vinílicos utilizados en nuestro estudio son productos comerciales y han sido suministrados directamente por las casas que los obtienen. En estos casos únicamente se ha realizado un proceso de purificación del monómero, eliminando el inhibidor presente mediante una destilación.

Reppe y col. (13) (14), han utilizado la reacción que tiene lugar entre el acetileno y un ácido anhídrido en presencia de sales de mercurio, zinc o cadmio, para obtener diversos ésteres vinílicos. Esta reacción exige la utilización de instalaciones especiales que permitan proporcionar la presión necesaria para que se realice el proceso.

Por otro lado, últimamente se ha utilizado ampliamente una reacción de intercambio para obtener ésteres vinílicos (15), (16), (17), (18) y (19). En esta reacción interviene un ester vinílico, normalmente acetato de vinilo, y el ácido que forma el ester que se quiere obtener, utilizándose como catalizador sales mercúricas. El proceso transcurre de acuerdo con el esquema siguiente:



y se puede realizar a temperatura ambiente, pero su velocidad aumenta cuando la temperatura se hace más elevada.

En la obtención de los monómeros utilizados por nosotros hemos usado esta última reacción, dependiendo las condiciones utilizadas del tipo de ester a sintetizar.

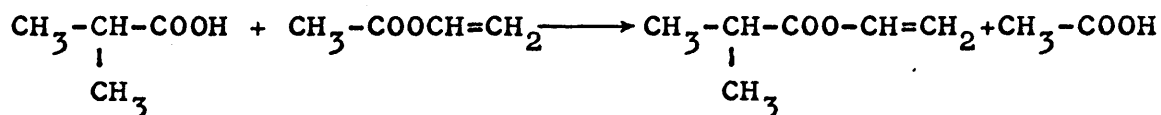
PARTE EXPERIMENTAL

1) Propionato de vinilo.

Este monómero ha sido suministrado por la Badische Anilin und Soda Fabrik A.G. y el inhibidor (hidroquinona) ha sido eliminado por destilación del monómero.

2) Isobutirato de vinilo.

Este producto, se ha obtenido mediante una reacción de transesterificación entre el ácido isobutírico y el acetato de vinilo, catalizada por una sal mercúrica.



Para ello, en un matraz de medio litro, que lleva un refrigerante de reflujo, se colocan 258 grs. de acetato de vinilo, 176 grs. de ácido isobutírico, 2 grs. de acetato mercúrico y 0,3 ml. de ácido sulfúrico concentrado. A esta mezcla se adiciona una pequeña cantidad de hidroquinona como inhibidor y se calienta a reflujo con un baño de agua du-

rante dos horas. Seguidamente se deja enfriar y se adicionan 2 grs. de acetato sódico, a fin de neutralizar el ácido sulfúrico, y se filtra.

La mezcla resultante se somete a una destilación fraccionada a presión atmosférica, aislándose la fracción que destila entre 85 y 110°C. Esta fracción se lava con una disolución de carbonato sódico para eliminar el ácido que pueda contener, y, posteriormente, se destila, recogiendo la fracción que pasa entre 100 y 103°C. (bibliografía 101°C). Este producto se ha caracterizado por análisis elemental. La pureza se ha determinado por cromatografía en fase gaseosa siendo aproximadamente del 99%.

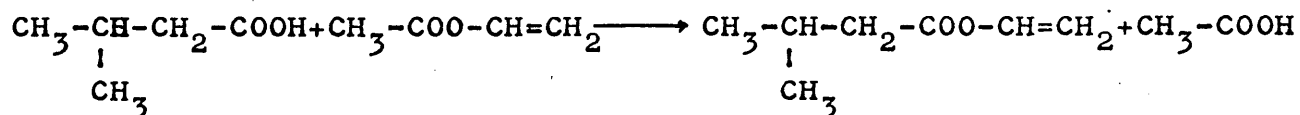
Análisis elemental

Teórico: C = 63,16 ; H = 8,77

Hallado: C = 63,05 ; H = 8,96

3. Isopentanoato de vinilo

La síntesis de éste monómero se ha realizado mediante una reacción de transesterificación entre el ácido isopentanoico y el acetato de vinilo, utilizando una sal mercúrica como catalizador.



La reacción se ha realizado en un matraz de 1/2 l. que lleva un refrigerante de reflujo, utilizando 260 grs. de aceta-

to de vinilo, 204 grs. de ácido isopentanoico, 2 grs. de acetato mercurico y 0,3 ml. de ácido sulfúrico. Se adiciona una pequeña cantidad de hidroquinona, que actúa como inhibidor y la mezcla se calienta a reflujo durante 2 h. Seguidamente se enfría hasta la temperatura ambiente y se adicionan 2 grs. de acetato sódico para neutralizar el ácido sulfúrico y se filtra.

La mezcla resultante se somete a una destilación fraccionada a presión atmosférica recogiendo la fracción que destila entre 95 a 126°C. Esta fracción se lava con una solución de carbonato sódico a fin de eliminar el ácido que pueda estar presente y posteriormente se destila a presión normal recogiendo la fracción que pasa entre 124 y 126°C. Este producto se ha caracterizado por análisis elemental. La pureza se ha determinado por cromatografía en fase gaseosa, siendo aproximadamente del 99%.

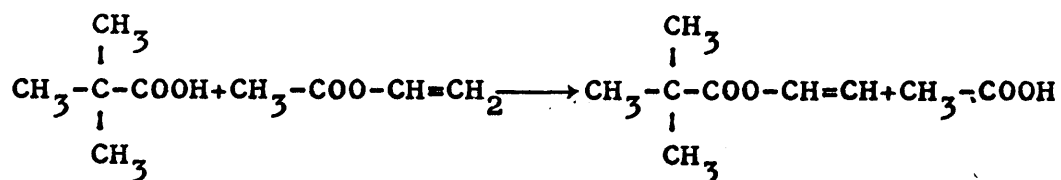
Análisis elemental

Teórico: C = 65,63 ; H = 9,36

Hallado: C = 65,64 ; H = 9,36

4). Trimetilacetato de vinilo

Este monómero se ha obtenido siguiendo el proceso descrito en (19), el cual es una reacción de transesterificación que tiene lugar entre el ácido trimetilacético y acetato de vinilo, utilizando una sal mercurica como catalizador.



En este caso se hacen reaccionar 616 grs. de acetato de vinilo y 102 grs. de ácido trimetilacético en presencia de 2 grs. de acetato mercúrico, 0,3 ml. de ácido sulfúrico y una pequeña cantidad de hidroquinona como inhibidor. La mezcla de reacción se calienta a ebullición durante 2 h. Seguidamente se enfría, se adicionan 2 grs. de acetato sódico para neutralizar el ácido sulfúrico, y se filtra. La disolución resultante se somete a una destilación fraccionada a presión atmosférica aislándose la fracción que pasa entre 105 y 112°C., la cual se lava con una solución de carbonato sódico para eliminar el ácido que pueda haber y se redestila recogiendo la fracción que pasa entre 108 y 110°C.

Este producto ha sido caracterizado por el punto de ebullición (108-110; bibliográfico 110-113) y por análisis elemental. La pureza se ha determinado por cromatografía en fase gaseosa siendo aproximadamente del 99%.

Análisis elemental

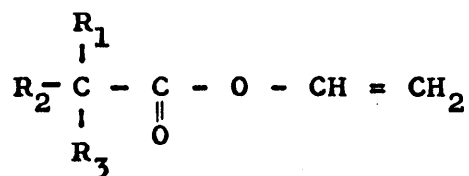
Teórico: C = 65,62 ; H = 9,37

Hallado: C = 66,50 ; H = 9,80

5) Ester vinílico del versático 911

Este producto es un monómero introducido recientemente por la Shell, siendo un ester del llamado ácido versático

911, aunque de hecho con este nombre se designa una combinación cuidadosamente controlada de tres ácidos monocarboxílicos, presentando los tres una ramificación triple. La estructura del ester vinílico puede representarse así (20):



El monómero utilizado en nuestro caso ha sido proporcionado por la Shell y se ha purificado por destilación.

6) Benzoato de vinilo.

Este monómero se ha obtenido siguiendo el proceso descrito en (19), el cual es una reacción de transesterificación que tiene lugar entre el ácido benzoico y el acetato de vinilo, utilizando una sal mercúrica como catalizador



La reacción se ha realizado calentando a reflujo durante 7 h. una mezcla de 277 grs. de ácido benzoico, 1227 grs. de acetato de vinilo, 4,8 grs. de acetato mercúrico y 0,6 ml. de ácido sulfúrico concentrado, en presencia de una pequeña porción de hidroquinona como inhibidor.

Una vez que la reacción ha terminado se enfría hasta la temperatura ambiente y se adicionan 4 grs. de acetato

sódico para neutralizar el ácido y se filtra.

El acetato de vinilo que no ha reaccionado se separa de la mezcla resultante por destilación a vacío utilizando para ello una trompa de agua y realizando la destilación a 40°C. aproximadamente. El residuo que queda después de realizar la destilación se ha extraído con eter etílico. Se lava la solución eterea con carbonato sódico disuelto en agua para eliminar el ácido que pueda haber y posteriormente con agua hasta pH neutro.

Una vez eliminado el eter, el benzoato de vinilo se aísla por destilación a vacío, recogiendo la fracción que pasa entre 54 y 56°C. a 2,5 mm. de mercurio de presión.

Este monómero ha sido caracterizado por el punto de ebullición, 54-56 a 2,5 mm., (74°C a 3 mm. en la bibliografía), y por análisis elemental. La pureza del producto se ha determinado por cromatografía en fase gaseosa siendo del 99% aproximadamente.

Análisis elemental

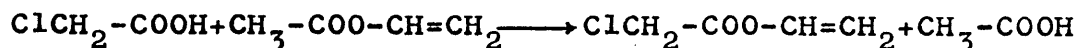
Teórico: C = 72,97 ; H = 5,40

Hallado: C = 73,20 ; H = 5,53

7) Monocloroacetato de vinilo.

Este monómero se ha obtenido siguiendo el proceso indicado en (19). La reacción que tiene lugar es una transesterificación entre el ácido monocloroacético y el acetato de

vinilo, catalizada por una sal mercurica.



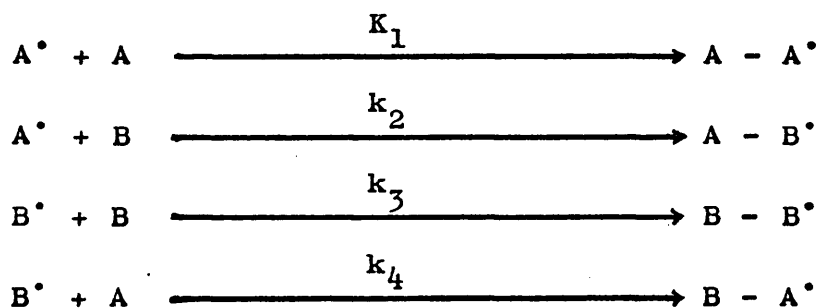
La reacción se ha realizado mezclando 860 grs. de acetato de vinilo, 94,5 grs. de ácido monocloroacético, 3,85 grs. de acetato mercurico y 0,54 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Se adiciona una pequeña porción de hidroquinona y la mezcla se mantiene a 30°C. durante 10 días.

Una vez terminada la reacción, se adicionan 4 grs. de acetato sódico y, después de separar el precipitado que se ha formado, se elimina el acetato de vinilo que no ha reaccionado por destilación a presión normal. El residuo que queda se fracciona por destilación a vacío recogiendo una fracción que pasa entre 35 y 45°C. a 13 mm. de presión, la cual se lava con una disolución de carbonato sódico, se seca con sulfato sódico y se redestila recogiendo la fracción que pasa a 42-44°C. a 13 mm. de presión.

Este monómero ha sido caracterizado por el punto de ebullición, 42-44 a 13 mm. (bibliográfico 43°C. a 15 mm.). La pureza se ha determinado por cromatografía en fase gaseosa siendo prácticamente puro.

COPOLIMERIZACION DE ACETATO DE VINILO CON OTROS ESTERES VINILICOS

Cuando mezclamos dos monómeros diferentes, A y B, para obtener un copolímero, la composición de éste depende de la tendencia que poseen los dos monómeros a reaccionar con los radicales que terminan en unidades idénticas a él o diferentes. Debido a esto, en la cinética de la copolimerización habrá que considerar cuatro reacciones elementales que son las que controlan el proceso



donde A^\bullet y B^\bullet son radicales y A y B monómeros.

Por lo general, en una copolimerización los monómeros no entran a formar parte del copolímero en la misma proporción en que se encuentran sus concentraciones molares en el sistema de reacción, sino que cada monómero muestra una tendencia específica hacia cada uno de los radicales presentes. Por este comportamiento de los monómeros, el copolímero formado tendrá una composición distinta a la que se deduce teniendo presente únicamente la composición del sistema ini-

cial. Esta variación viene determinada por las llamadas relaciones de reactividad definidas por la expresiones:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad ; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Estos valores de r_1 y r_2 pueden determinarse experimentalmente, preparando mezclas distintas de A y B, polimerizándolas hasta un grado de conversión bajo y determinando la composición del copolímero por un método físico o químico.

En el estudio que hemos realizado, hemos copolimerizado acetato de vinilo con propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, isopentanoato de vinilo, trimetilacetato de vinilo, éster vinílico del ácido versático 911, benzoato de vinilo y monocloroacetato de vinilo.

En la copolimerización de acetato de vinilo con estos monómeros, los valores para r_1 y r_2 encontrados en la bibliografía se indican en la Tabla XX.

T A B L A XX

Relaciones de reactividad del acetato de vinilo con diversos ésteres vinílicos.

M_1	M_2	r_1	r_2	Refe.
Acetato de vinilo	Propianato de vinilo	1	1	(21)
	Trimetil acetato de vinilo	1	1	(22)
	Ester vinílico del versático 911	1	1	(23)
	Benzoato de vinilo	0,35	0,99	(24)
	Cloroacetato de vinilo	0,73	1,20	(25)

Como se observa, en la Tabla XX no aparecen las relaciones de reactividades del acetato de vinilo con el isobutirato de vinilo y con el isopentanoato de vinilo. Por ello, hemos considerado de interés la determinación de los parámetros de copolimerización para los pares de monómeros indicados anteriormente, habiéndose utilizado la técnica de la resonancia magnética nuclear para determinar la composición de los copolímeros, la cual últimamente se está utilizando con éxito para el análisis de copolímeros como se muestra por los trabajos aparecidos recientemente (26), (27) y (28).

En todos los pares de monómeros copolimerizados se han utilizado cinco composiciones de comonomero, 5, 10,

20, 30 y 50% en peso, a fin de determinar como influye la composición del copolímero en sus propiedades hidrolíticas.

PARTE EXPERIMENTAL

DETERMINACION DE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD DEL ACETATO DE VINILO Y DEL ISOBUTIRATO DE VINILO

Las reacciones de copolimerización de estos dos monómeros se han realizado siguiendo el proceso siguiente: En un reactor de 100 ml., que lleva agitador, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno, se colocan 20 ml. de benceno purificado y las cantidades correspondientes de los dos monómeros a copolimerizar. El sistema de reacción se calienta con un baño termostatzado cuya temperatura es de 75°C., a la vez que se pone en marcha la agitación y el paso de una débil corriente de nitrógeno. Cuando han pasado cinco minutos se adicionan 0,04 grs. de *L,L'* azobisisobutironitrilo y la reacción de polimerización se continúa durante un periodo que oscila entre 2 y 7 h. Cuando la reacción se da por terminada se precipita el copolímero en eter de petróleo y después de seco se vuelve a reprecipitar.

En la Tabla XXI se indican las cantidades que se han utilizado de cada uno de los monómeros en las cuatro copolimerizaciones realizadas así como la conversión alcanzada en cada una de ellas y la composición de los copolímeros obtenidos.

DETERMINACION DE LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD DEL ACETATO
DE VINILO Y DEL ISOPENTANOATO DE VINILO

Las reacciones de copolimerización de estos dos monómeros se han realizado siguiendo el mismo proceso que se ha utilizado en el caso del copolímero de acetato de vinilo-isobutirato de vinilo, utilizándose también la misma temperatura.

En la Tabla XXII se indican las cantidades que se han utilizado de cada uno de los monómeros en las cuatro copolimerizaciones así como la conversión alcanzada en cada una de ellas y la composición de los copolímeros obtenidos.

T A B L A XXI

Copolimerización de acetato de vinilo e isobutirato de vinilo

Experiencia	Composición de la mezcla de monómeros		Conversión %	Composición del copolímero	
	Acetato de vini- lo, grs.	Isobutirato de vinilo, grs.		Acetato de vinilo, %	Isobutirato de vinilo, %
1	12,374	1,821	8,25	89,2	10,8
2	7,588	6,311	11,7	61,0	39,0
3	4,767	9,059	12,0	41,0	59,0
4	1,449	13,547	15,0	12,3	87,7

T A B L A XXII

Copolimerización de acetato de vinilo e isopentanoato de vinilo

Experiencia	Composición de la mezcla de monómeros		Conversión %	Composición del copolímero	
	Acetato de vi- nilo grs.	Isopentanoato de vinilo grs.		Acetato de vinilo %	Isopentanoato de vinilo %
1	13,145	1,835	5,35	91,0	9,0
2	7,595	6,775	8,81	62,0	38,0
3	4,308	9,472	19,8	40,0	60,0
4	1,175	12,708	5,0	87,5	12,5

MEDIDA DE LA COMPOSICION DE LOS COPOLIMEROS POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Para realizar estas medidas se ha utilizado un espectrómetro Perkin Elmer, modelo R-10, que consta de un electroimán permanente de 14,100 gauss, de una fuente de radiofrecuencia que proporciona una frecuencia fija de 60 Mc/seg., que al mismo tiempo actúa de detector de la energía absorbida por la muestra, y de un dispositivo de barrido del campo magnético.

El espectrógrafo lleva acoplado un integrador que nos mide las intensidades de cada señal.

COPOLIMERIZACION DEL ACETATO DE VINILO CON ESTERES VINILICOS

Todas las reacciones de copolimerización realizadas para obtener los copolímeros estudiados en este trabajo se han obtenido siguiendo el proceso siguiente:

En un reactor que lleva agitador, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno se colocan 150 ml. de benceno purificado y las cantidades elegidas de los dos monómeros a copolimerizar. El sistema de reacción se calienta a 72°C. con un baño de agua, a la vez que se pone en marcha la agitación y el paso de una débil corriente de nitrógeno. Se adicionan 0,1 grs. de L, L' azobisisobutironitrilo y la reacción se da por finalizada al cabo de dos horas.

Una vez que el sistema de reacción se encuentra frío se

aisla el copolímero por precipitación en eter de petróleo.

En algunos casos, como ha ocurrido cuando se han obtenido los copolímeros de acetato de vinilo y monocloroacetato de vinilo, el tiempo de polimerización ha sido mayor, 2 a 4 h.

En las Tablas XXIII a XXIX se indican las proporciones de cada uno de los monómeros utilizados en las reacciones de copolimerización realizadas.

T A B L A XXIII

Copolimerización de acetato de vinilo con propianato de vinilo

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador grs.	Acetato de vinilo grs.	Propianato de vinilo grs.
A ₁	150	0,1	88,4	4,6
A ₂	150	0,1	83,7	9,3
A ₂	150	0,1	74,4	18,6
A ₃	150	0,1	65,1	27,9
A ₅	150	0,1	46,5	46,5

T A B L A XXIV

Copolimerización de acetato de vinilo con isobutirato de vinilo

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador, grs.	Acetato de vinilo grs.	isobutirato de vinilo grs.
B ₁	150	0,1	88,4	4,6
B ₂	150	0,1	83,7	9,3
B ₃	150	0,1	74,4	18,6
B ₄	150	0,1	65,1	27,9
B ₅	150	0,1	46,5	46,5

T A B L A XXV

Copolimerización de acetato de vinilo con isopentanoato de vinilo

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador, grs.	Acetato de vinilo grs.	Isopentanoato de vinilo grs.
C ₁	150	0,1	88,4	4,6
C ₂	150	0,1	83,7	9,3
C ₃	150	0,1	74,4	18,6
C ₄	150	0,1	65,1	27,9
C ₅	150	0,1	46,5	46,5

T A B L A XXVI

Copolimerización de acetato de vinilo con trimetilacetato de vinilo

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador, grs.	Acetato de vinilo grs.	Trimetilacetato de vinilo grs.
D ₁	150	0,1	88,4	4,6
D ₂	150	0,1	83,7	9,3
D ₃	150	0,1	74,4	18,6
D ₄	150	0,1	65,1	27,9
D ₅	150	0,1	46,5	46,5

T A B L A XXVII

Copolimerización de acetato de vinilo con el ester vinílico del versático 911

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador, grs.	Acetato de vinilo grs.	Ester vinílico del versático 911. grs.
E ₁	150	0,1	88,4	4,6
E ₂	150	0,1	83,7	9,3
E ₃	150	0,1	74,4	18,6
E ₄	150	0,1	65,1	27,9
E ₅	150	0,1	46,5	46,5

T A B L A XXVIII

Copolimerización de acetato de vinilo con benzoato de vinilo

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador, grs.	Acetato de vinilo grs.	Benzoato de vini lo grs.
F ₁	150	0,1	88,4	4,6
F ₂	150	0,1	83,7	9,3
F ₃	150	0,1	74,4	18,6
F ₄	150	0,1	65,1	27,9
F ₅	150	0,1	46,5	46,5

T A B L A XXIX

Copolimerización de acetato de vinilo con monoclороacetato de vinilo

Copolímero	Disolvente, ml.	Iniciador, grs.	Acetato de vinilo grs.	Monoclороacetato de vinilo grs.
G ₁	150	0,1	88,4	4,6
G ₂	150	0,1	83,7	9,3
G ₃	150	0,1	74,4	18,6
G ₄	150	0,1	65,1	27,9
G ₅	150	0,1	46,5	46,5

RESULTADOS Y DISCUSION

El método utilizado para la síntesis de los esteres utilizados en nuestro estudio, y que no es más que una simple transesterificación, se ha mostrado ser útil.

En todos los casos, los valores de las constantes físicas utilizadas para la caracterización de los monómeros concuerdan con los que aparecen en la bibliografía.

En la fig. 10 se indica un espectro de RMN de un copolímero de acetato de vinilo e isobutirato de vinilo. En él se pueden ver las bandas siguientes: entre 4,7 y 5,4 δ aparece el pico correspondiente al proton de grupo $\text{H}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$. Entre 7,2 y 7,8 δ la banda correspondiente al protón del grupo $\text{H}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$ del isobutirato de vinilo. Entre 7,9 y 8,1 δ aparece la banda correspondiente a los protones del grupo $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$ del acetato de vinilo. Entre 8,1 y 8,6 δ se encuentra la banda correspondiente a los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ de la cadena principal. Entre 8,7 y 9 δ está el pico que pertenece a los protones de los grupos de metilo $-\text{CH}_3$ del isobutirato de vinilo.

Para determinar la composición de los copolímeros se ha tomado como base de comparación las bandas que se asignan a los grupos $\text{H}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ de la cadena principal, y que pertenece a las unidades de acetato e isobutirato, y la que corresponde

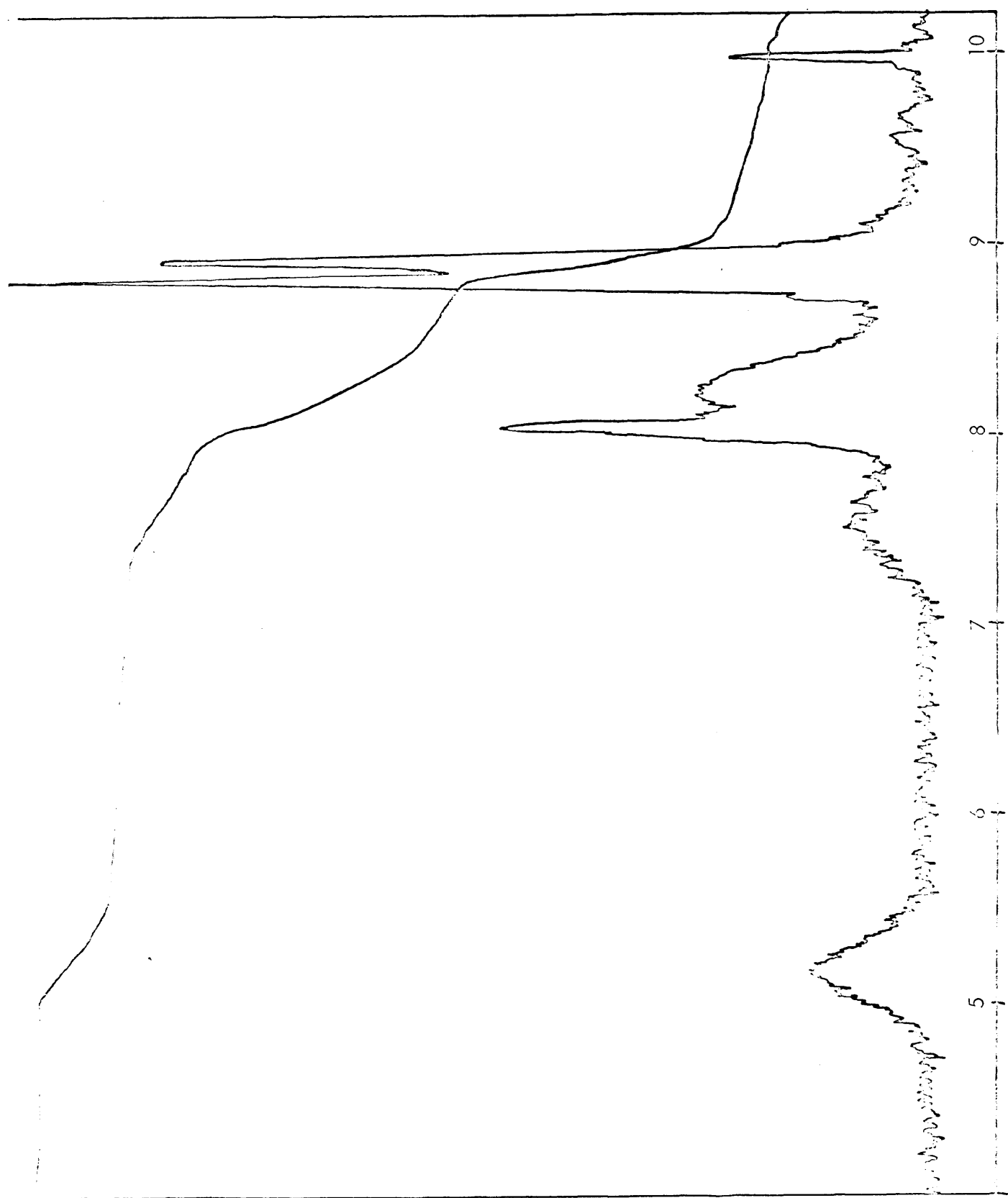


FIG. 10. - Espectro RMN del CH_3 del CH_3 acetato de vinilo - isobutirato de vinilo.

P.P.M.

a los protones de los grupos CH_3 - de las unidades de isobutirato. Estas dos bandas son las que aparecen más nítidas en el espectro y, por lo tanto, pueden llevar a un error mínimo.

Para determinar el valor de la composición se ha considerado la curva integral. En la tabla XXI aparecen las composiciones de los cuatro copolímeros obtenidos.

Una vez conocidos los valores de las relaciones molares de acetato de vinilo y de isobutirato de vinilo en los copolímeros, hemos calculado las relaciones de reactividad aplicando el método indicado por Fineman y Ross, (29), los cuales utilizan la ecuación

$$\frac{(M_1)}{(M_2)} \left[1 - \frac{d(M_2)}{d(M_1)} \right] = \frac{d(M_2)}{d(M_1)} \left[\frac{(M_1)}{(M_2)} \right]^2 r_1 - r_2$$

En esta ecuación con cada uno de los experimentos realizados se puede definir un punto representando en el eje de las ordenadas el valor dado por la expresión

$$\frac{(M_1)}{(M_2)} \left[1 - \frac{d(M_2)}{d(M_1)} \right]$$

y en abscisas

$$\frac{d(M_2)}{d(M_1)} \left[\frac{(M_1)}{(M_2)} \right]^2$$

Realizando varios experimentos puede construirse una recta,

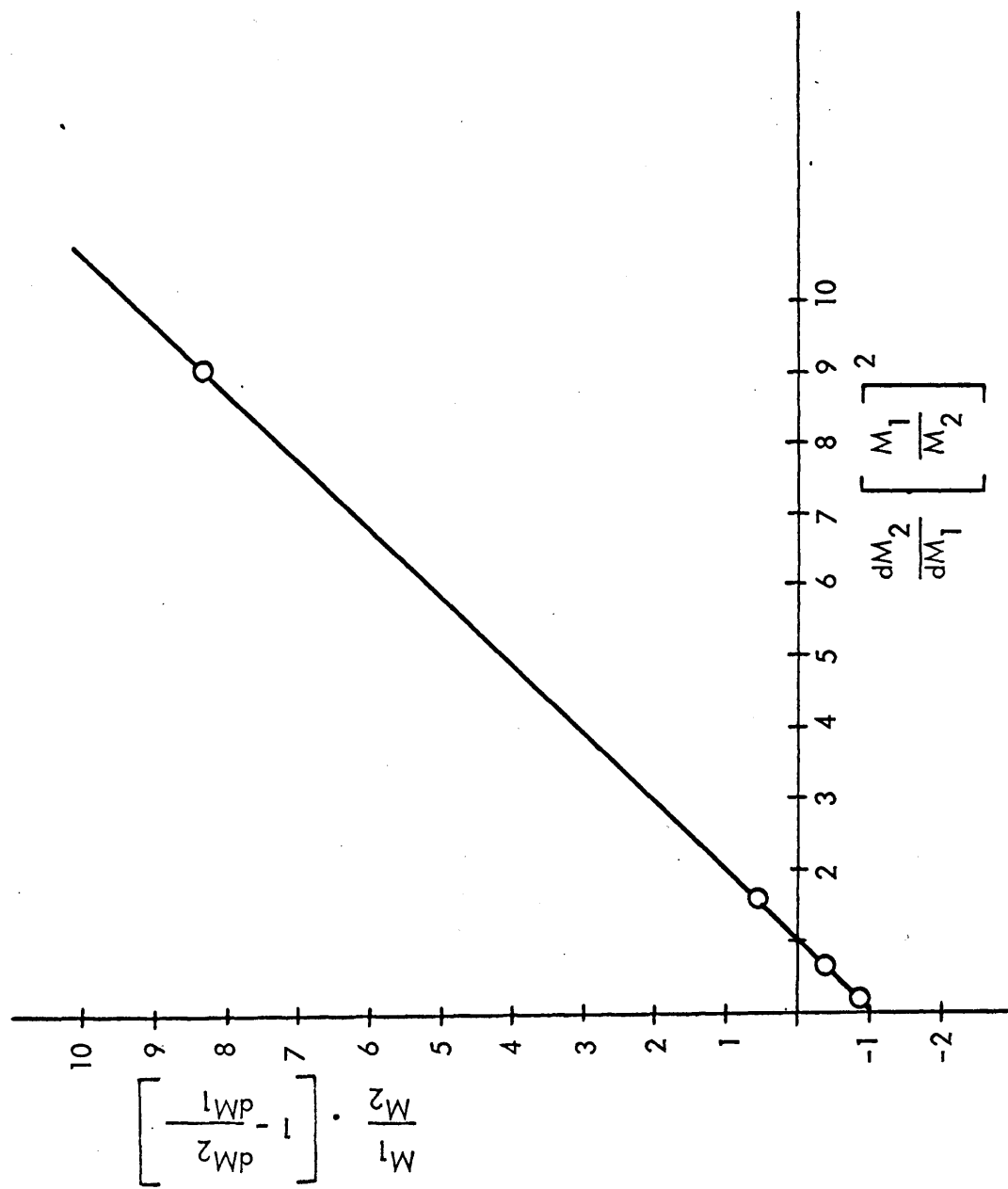


FIG. 11.- Determinación de la relación de reactividad en la copolimerización de acetato de vinilo con isobutirato de vinilo.

cuya ordenada en el origen es $-r_2$ y la pendiente r_1 .

Como puede observarse en la Fig. 11, los valores encontrados han sido:

$$r_1 = 1 ; r_2 = 1$$

En la Fig. 12 se muestra un espectro de RMN de un copolímero de acetato de vinilo y de isopentanoato de vinilo. Como se observa, aparece el mismo número de picos que en el caso del copolímero acetato de vinilo-isobutirato de vinilo, así como en la misma posición. Este hecho está de acuerdo con la existencia de los mismos tipos de hidrógenos en las estructuras de ambos copolímeros en cuanto se refiere a su comportamiento en un espectro de resonancia magnético nuclear.

Como en el caso anterior, para determinar la composición de los copolímeros de acetato de vinilo con isopentanoato de vinilo hemos tomado como base de comparación las bandas correspondientes al protón del grupo $\text{H}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{O}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$ de la cadena principal y que pertenece ambas unidades estructurales, de acetato y de isobutirato, y la que se asigna a los protones

de los grupos metilo $\text{CH}_3-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{O}}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{R}$ de las unidades de isopentanoato.

Estas dos bandas aparecen bien nítidas.

Para determinar la composición se ha utilizado también la curva integral. En la Tabla XXII aparecen las composiciones de los cuatro copolímeros obtenidos.

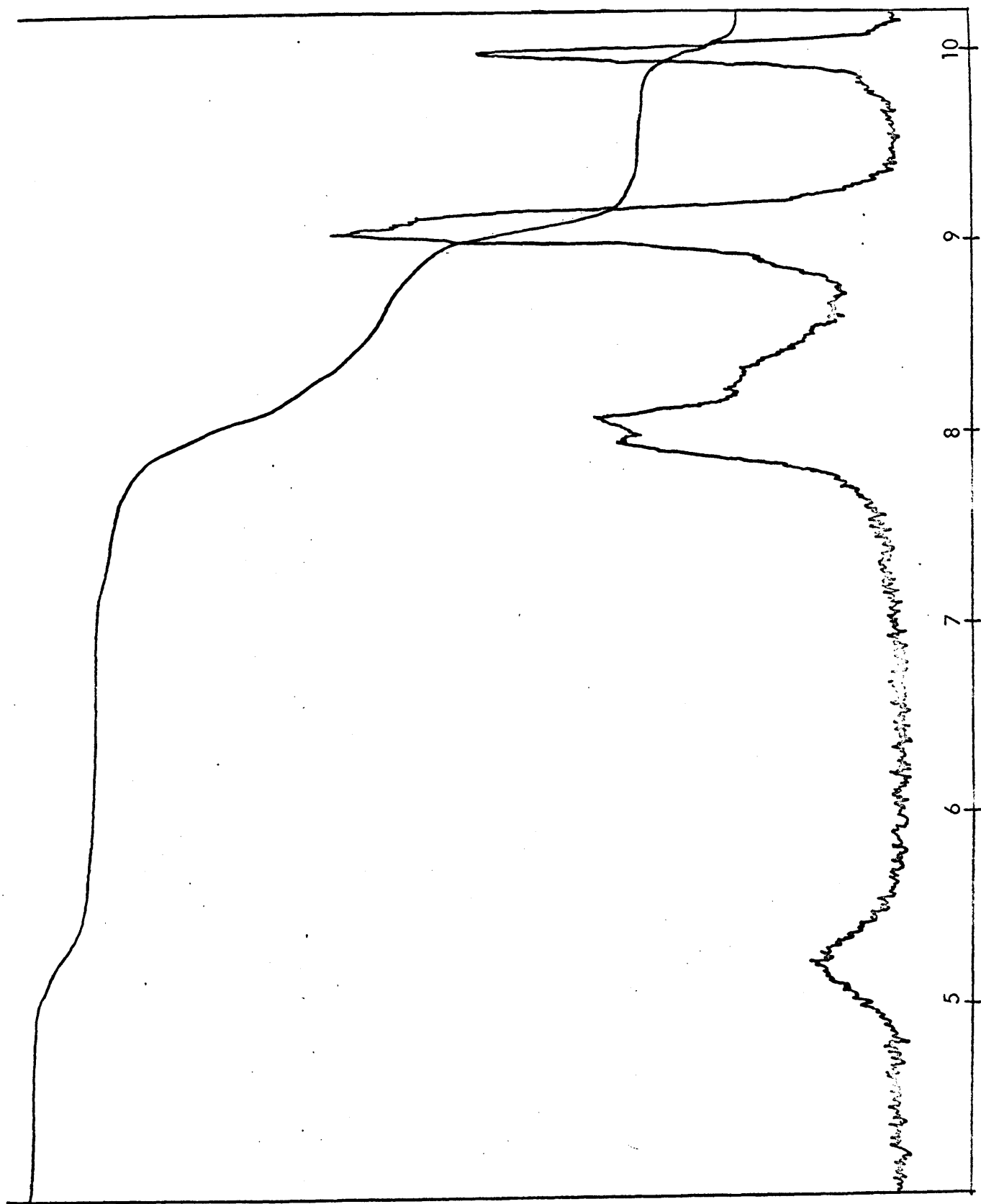


FIG. 12.- Espectro RMN del copolímero acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo.

Una vez conocidos los valores de las relaciones molares de acetato y de isopentanoato en los copolímeros, hemos calculado las relaciones de reactividad aplicando la ecuación indicada anteriormente.

Los valores encontrados para las relaciones de reactividad a partir de la Fig. 13 han sido:

$$r_1 = 1 ; r_2 = 1$$

Los resultados obtenidos para las relaciones de reactividad del acetato de vinilo con isobutirato de vinilo e isopentanoato de vinilo coinciden con los que aparecen en la bibliografía para copolímeros de acetato de vinilo con otros alquil derivados de acetato de vinilo, lo cual indica que la sustitución de los átomos de hidrógeno del grupo metilo del acetato de vinilo por radicales alquilo no altera la capacidad de reacción con los radicales presentes en el sistema de polimerización.

Considerando los valores obtenidos para las relaciones de reactividad del acetato de vinilo con los ésteres del alquil acetato de vinilo, se deduce que la tendencia a reaccionar de los dos monómeros, que se copolimerizan en cada caso, con uno y otro tipo de radicales presentes, es la misma, por lo que el copolímero presentará igual composición que la que tiene la mezcla de los dos monómeros en el sistema de polimerización. Además, los copolímeros presentarán una distribución totalmente homogénea de las dos unidades monoméricas

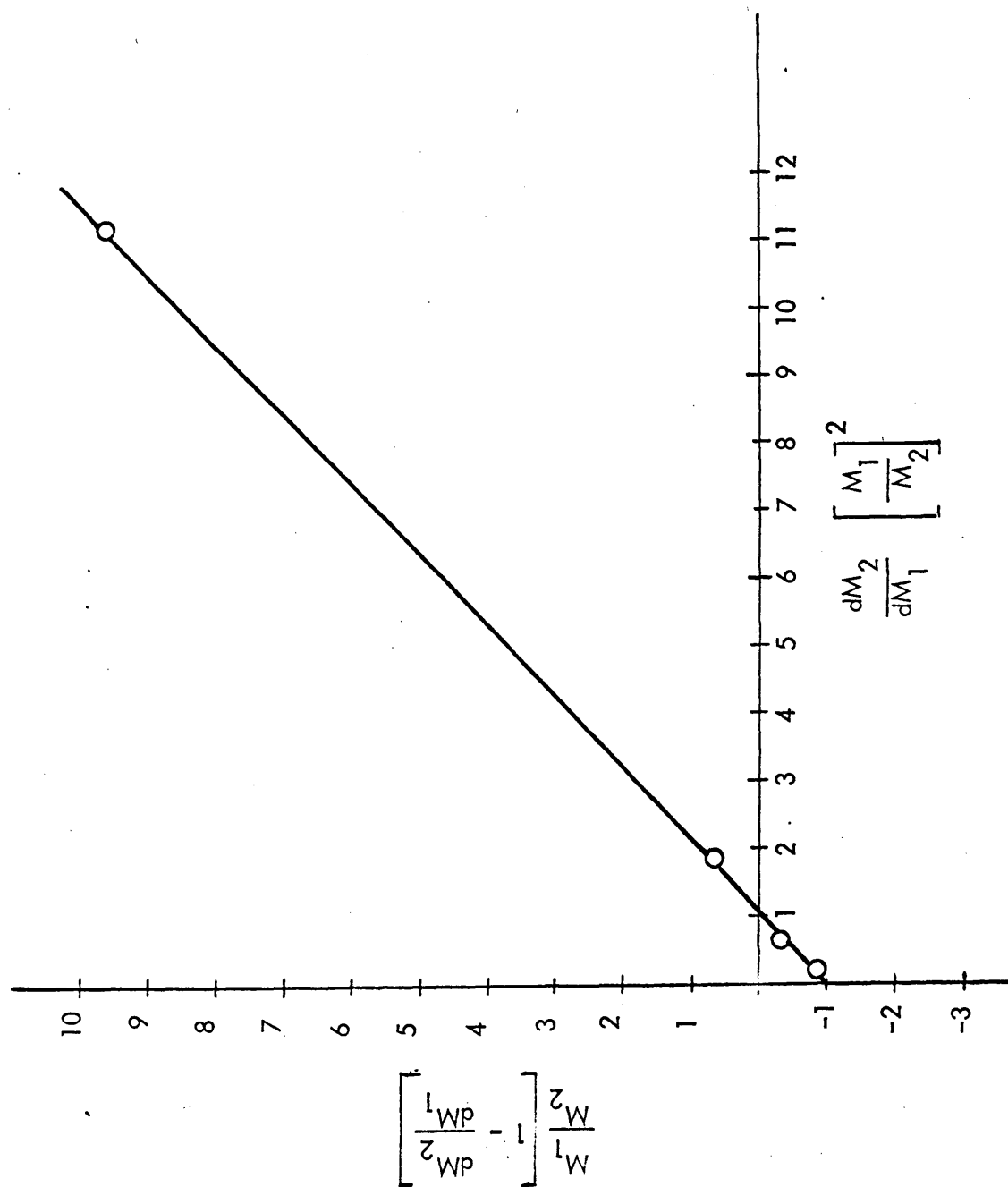


FIG. 13.- Determinación de la relación de reactividad en la copolimerización de acetato de vinilo con isopentanoato de vinilo.

a lo largo de la cadena polimérica. Esta distribución puede influir enormemente en el mecanismo de hidrólisis de los copolímeros y por lo tanto en su estabilidad hidrolítica.

Debido a los valores de las relaciones de reactividad no se ha realizado la medida de la composición de los copolímeros obtenidos.

Cuando se consideran los copolímeros de acetato de vinilo con benzoato y monocloroacetato de vinilo, las relaciones de reactividad tienen valores diferentes= $r_1=0,35$ y $r_2=0,99$ para el caso del copolímero con benzoato de vinilo; $r_1=0,73$ y $r_2=1,20$ para el copolímero con cloroacetato de vinilo.

En estos casos cada copolímero tiene una composición diferente a la de la mezcla de monómeros utilizada para su obtención, por lo que se ha determinado experimentalmente por resonancia magnética nuclear. Los valores calculados aparecen en las Tablas XXX y XXXI.

T A B L A X X X

Composición de los copolímeros de acetato de vinilo y benzoato de vinilo

Copolímero	acetato de vini- lo %	Benzoato de vinilo %
F ₁	89	11
F ₂	82	18
F ₃	66	34
F ₄	46	54
F ₅	31	69

T A B L A XXXI

Composición de los copolímeros de acetato de vinilo
y monoclороacetato de vinilo

Copolímero	Acetato de vinilo %	Monoclороacetato de vinilo %
G ₁	93	7
G ₂	85	15
G ₃	75	25
G ₄	67	33
G ₅	39	61

C A P I T U L O I I I

HIDROLISIS DE COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO Y ESTERES VINILICOS

La degradación hidrolítica de los poliésteres vinílicos, tanto en forma de homopolímeros como de copolímeros, debe tener una relación directa con la estructura de las unidades monoméricas que forman el polímero. Se ve fácilmente que la estructura de estas unidades monoméricas ha de tener un fuerte efecto en la reacción de hidrólisis, ya que los grupos que aparecen unidos a la función de éster pueden aportar algún efecto estérico o eléctrico, capaz de facilitar o dificultar la interacción del grupo ester con el ión hidroxilo, y por lo tanto, aumentar o disminuir el valor de la constante de hidrólisis.

En la bibliografía han aparecido algunos trabajos en los que se estudia la hidrólisis de diversos copolímeros de acetato de vinilo (30) (31) (32), utilizando un medio de hidrólisis heterogeneo. Este hecho, no permite sacar una relación exacta entre la estructura del copolímero y la velocidad de degradación que presenta cada uno de ellos.

El principal objeto de nuestro trabajo ha sido determi-

nar la influencia que puede tener la estructura del comonómero copolimerizado con el acetato de vinilo sobre la estabilidad hidrolítica del copolímero obtenido.

Para ello, se ha estudiado la reacción de hidrólisis de cada uno de los copolímeros acetato de vinilo obtenidos e indicados anteriormente.

Con el fin de eliminar otras variables que pueden estar presentes, hemos elegido como medio de hidrólisis un sistema en el que son solubles todos los copolímeros estudiados así como los productos que se obtienen en la hidrólisis de cada uno de los copolímeros hasta un grado elevado de conversión.

El sistema elegido esta formado por una mezcla de acetona-agua 85-15 en volumen. Este sistema acetona-agua ha sido utilizado anteriormente para estudiar la hidrólisis del poliacetato de vinilo (2) (3) (4), aunque con una composición diferente.

Por otro lado, en la reacción de hidrólisis del poli-acetato de vinilo aparece el fenómeno de autoaceleración, el cual hace que esta reacción se realice de forma orientada. Es decir, una vez iniciada en un punto se continua en las unidades más próximas.

En el caso de la reacción de hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos cabe pensar que este fenómeno de autoaceleración, y por lo

tanto la hidrólisis por secuencias, se verá dificultado, o inclusive impedido, si las unidades del comonomero adicionales a la cadena polimérica, son más estables que las del acetato, ya que al estar distribuidas a lo largo de la cadena polimérica podrían no dar continuidad al proceso autocatalítico.

Tubbs (33) ha utilizado la espectrografía de infrarrojo para estudiar los copolímeros de acetato de vinilo-alcohol vinílico, obtenidos por varios métodos.

Los resultados conseguidos muestran que cuando el copolímero se obtiene por un proceso de saponificación parcial, el espectro de infrarrojo tiene un único pico de absorción a 1.734 cm^{-1} , el cual corresponde a la banda característica del grupo acetato de las unidades que continúan sin hidrolizar

Las muestras obtenidas por alcoholólisis dan un espectro en el que junto al pico característico correspondiente al grupo acetato aparece un hombro a 1.715 cm^{-1} . El copolímero obtenido por acetilación del polialcohol vinílico da un espectro que muestra un pico a 1.715 cm^{-1} con un hombro a 1.734 cm^{-1} .

El pico que aparece a 1.715 cm^{-1} , ha sido atribuido a un enlace de hidrógeno (12), formado entre un grupo carbonilo y otro hidroxílico adyacente. El que aparezca este pico o no se debe al mecanismo por el cual se obtiene el copolímero. En el producto obtenido por saponificación, co-

mo la reacción de hidrólisis, una vez iniciada en la cadena de polímero, se propaga a las unidades próximas, se obtiene bloques de unidades de alcohol vinílico seguidos por otros de acetato de vinilo. Esto hace que sea relativamente pequeña la proporción de grupos hidróxicos contiguos a grupos acetatos y, por lo tanto, que la banda correspondiente a los enlaces de hidrógeno no sea detectable.

En los otros dos casos, el proceso se verifica más o menos al azar, por lo que aparece una proporción más elevada de enlaces de hidrógeno y la banda correspondiente ya es detectada en el espectro de infrarrojo.

Si en la hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo el proceso de autoaceleración se encontrase dificultado, o impedido, por las unidades de comonomero presentes en la molécula del copolímero, la reacción se realizará de una forma más o menos al azar, y, por lo tanto, aparecerá una proporción más elevada de enlaces de hidrógeno en los productos de hidrólisis parcial, de forma que podrían llegar a ser detectables por espectrografía infrarroja.

Estas consideraciones nos han llevado a estudiar la zona correspondiente a la banda del grupo ester de los espectros de infrarrojo de los productos de hidrólisis parcial de los copolímeros, ya que según Tubbs es en ella donde se detecta la aparición de los enlaces de hidrógeno internos.

PARTE EXPERIMENTAL

Hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con ésteres vinílicos

El medio de hidrólisis se obtiene mezclando acetona (80% en volumen) con una disolución de hidróxido sódico al 1% (20% en volumen).

250 ml. de esta disolución se colocan en un matraz de medio litro con tres bocas, el cual lleva un agitador y refrigerante de reflujo. El sistema se introduce en un baño de agua termostatizada a 25°C., y seguidamente se adiciona el copolímero a hidrolizar disuelto en acetona (el peso de polímero utilizado en 83 ml. de acetona para hacer la mezcla final acetona-agua 85-15 en volumen) a la vez que se pone en marcha la agitación.

El peso de cada tipo de copolímero hidrolizado ha sido diferente procurando que en todos los casos el sistema de hidrólisis tuviera la misma concentración de ester.

El proceso de hidrólisis se ha seguido valorando el contenido en hidróxido sódico con ácido clorhídrico 0,01 N a intervalos de tiempo determinados.

En las Tablas XXXII a LXXII se indican las reacciones de hidrólisis realizadas.

Espectros de infrarrojo de los homopolímeros y de los productos de hidrólisis parcial de los copolímeros.

Se ha utilizado un aparato Perkin-Elmer, modelo 257, para obtener los espectros de infrarrojo estudiados. Los espectros de los homopolímeros se han obtenido disolviendo cada uno de los polímeros en tetracloruro de carbono o en cloroformo, y los de los productos de hidrólisis en pastillas de bromuro potásico.

T A B L A XXXII

Hidrólisis del acetato de vinilo.
Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.
Temperatura; 25°C.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	2	$0,75 \times 10^{-2}$	60,0
2	5	$1,11 \times 10^{-2}$	92,0
3	10	$1,17 \times 10^{-2}$	97,0
4	15	$1,19 \times 10^{-2}$	99,0

T A B L A XXXIII

Hidrólisis del poli(acetato de vinilo)
Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.
Temperatura; 25°C.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,12 \times 10^{-2}$	10,0
2	10	$0,27 \times 10^{-2}$	22,0
3	15	$0,60 \times 10^{-2}$	50,0
4	20	$0,84 \times 10^{-2}$	70,0
5	25	$1,04 \times 10^{-2}$	87,0
6	30	$1,19 \times 10^{-2}$	98,0

T A B L A XXXIV

Hidrólisis del propionato de vinilo

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Temperatura; 25°C.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	2	$34,0 \times 10^{-4}$	27,0
2	5	$88,0 \times 10^{-4}$	73,0
3	10	$106,0 \times 10^{-4}$	88,0
4	15	$114,0 \times 10^{-4}$	95,0
5	20	$118,0 \times 10^{-4}$	98,0

T A B L A XXXV

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-propionato de vinilo A₁ en el sistema de acetona-agua 85:15, a 25°C.
 Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,38 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión %
1	5	$0,04 \times 10^{-2}$	11,0
2	15	$0,36 \times 10^{-2}$	30,0
3	20	$0,80 \times 10^{-2}$	65,0
4	25	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
5	30	$1,12 \times 10^{-2}$	95,0
6	35	$1,19 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A XXXVI

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-propionato de vinilo A₂ en el sistema de acetona-agua 85:15, a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,43 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,05 \times 10^{-2}$	4,0
2	10	$0,15 \times 10^{-2}$	12,0
3	15	$0,36 \times 10^{-2}$	30,0
4	20	$0,74 \times 10^{-2}$	61,0
5	25	$0,96 \times 10^{-2}$	80,0
6	30	$1,07 \times 10^{-2}$	89,0
7	35	$1,16 \times 10^{-2}$	97,0

T A B L A XXXVII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-propionato de vinilo A₃ en el sistema de acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,43 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,05 \times 10^{-2}$	4,0
2	10	$0,17 \times 10^{-2}$	15,0
3	15	$0,26 \times 10^{-2}$	23,0
4	20	$0,58 \times 10^{-2}$	48,0
5	25	$0,93 \times 10^{-2}$	67,0
6	30	$0,93 \times 10^{-2}$	77,0
7	35	$1,04 \times 10^{-2}$	86,0
8	40	$1,12 \times 10^{-2}$	93,0
9	45	$1,17 \times 10^{-2}$	97,0

T A B L A XXXVIII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-propionato de vinilo A₄ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,38 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,03 \times 10^{-2}$	2,0
2	10	$0,14 \times 10^{-2}$	11,0
3	15	$0,21 \times 10^{-2}$	17,0
4	20	$0,37 \times 10^{-2}$	31,0
5	25	$0,62 \times 10^{-2}$	51,0
6	30	$0,84 \times 10^{-2}$	70,0
7	35	$0,94 \times 10^{-2}$	78,0
8	40	$1,03 \times 10^{-2}$	87,0
9	45	$1,10 \times 10^{-2}$	91,0
10	50	$1,13 \times 10^{-2}$	95,0

T A B L A XXXIX

Hidrólisis del copolímero de acetato de vinilo-propionato de vinilo A₅ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión %
1	5	$0,08 \times 10^{-2}$	6
2	10	$0,11 \times 10^{-2}$	9
3	15	$0,16 \times 10^{-2}$	13
4	20	$0,27 \times 10^{-2}$	22
5	25	$0,36 \times 10^{-2}$	30
6	30	$0,59 \times 10^{-2}$	49
7	40	$0,71 \times 10^{-2}$	59
8	45	$0,81 \times 10^{-2}$	65
9	50	$0,89 \times 10^{-2}$	74
10	55	$0,99 \times 10^{-2}$	82
11	60	$1,07 \times 10^{-2}$	90

T A B L A X L

Hidrólisis del isobutirato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	2	$0,52 \times 10^{-2}$	20,0
2	5	$1,01 \times 10^{-2}$	54,0
3	10	$1,06 \times 10^{-2}$	88,0
4	15	$1,10 \times 10^{-2}$	91,0
5	25	$1,12 \times 10^{-2}$	93,0
6	40	$1,15 \times 10^{-2}$	94,0
7	50	$1,17 \times 10^{-2}$	97,0

T A B L A XLI

Hidrólisis de copolímero acetato de vinilo-isobutirato de vinilo B₁ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,43 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,25 \times 10^{-2}$	20,0
2	15	$0,49 \times 10^{-2}$	40,0
3	20	$0,93 \times 10^{-2}$	77,0
4	25	$1,11 \times 10^{-2}$	92,0
5	30	$1,16 \times 10^{-2}$	96,0
6	35	$1,21 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A XLII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isobutirato de vinilo B₂ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,07 \times 10^{-2}$	5,0
2	10	$0,25 \times 10^{-2}$	20,0
3	15	$0,43 \times 10^{-2}$	35,0
4	20	$0,73 \times 10^{-2}$	59,0
5	25	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
6	30	$1,15 \times 10^{-2}$	95,0
7	35	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0
8	40	$1,22 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A XLIII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isobutirato de vinilo B₃ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,05 \times 10^{-2}$	4,0
2	10	$0,16 \times 10^{-2}$	13,0
3	15	$0,23 \times 10^{-2}$	19,0
4	20	$0,42 \times 10^{-2}$	35,0
5	25	$0,60 \times 10^{-2}$	50,0
6	30	$0,79 \times 10^{-2}$	64,0
7	35	$0,90 \times 10^{-2}$	75,0
8	40	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
9	45	$1,07 \times 10^{-2}$	89,0
10	50	$1,11 \times 10^{-2}$	92,0
11	55	$1,15 \times 10^{-2}$	95,0
12	60	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A XLIV

Hidrólisis del copolímero de acetato de vinilo-isobutirato de vinilo B₄ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,06 \times 10^{-2}$	5,0
2	10	$0,17 \times 10^{-2}$	14,0
3	15	$0,31 \times 10^{-2}$	25,0
4	25	$0,40 \times 10^{-2}$	33,0
5	30	$0,57 \times 10^{-2}$	47,0
6	35	$0,73 \times 10^{-2}$	61,0
7	40	$0,83 \times 10^{-2}$	70,0
8	45	$0,94 \times 10^{-2}$	78,0
9	50	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
10	55	$1,06 \times 10^{-2}$	88,0
11	60	$1,11 \times 10^{-2}$	92,0
12	65	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
13	70	$1,70 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A XLV

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isobutirato de vinilo B₅ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,01 \times 10^{-2}$	1,0
2	20	$0,07 \times 10^{-2}$	5,0
3	30	$0,20 \times 10^{-2}$	16,0
4	35	$0,31 \times 10^{-2}$	25,0
5	40	$0,33 \times 10^{-2}$	27,0
6	45	$0,39 \times 10^{-2}$	32,0
7	50	$0,44 \times 10^{-2}$	36,0
8	55	$0,51 \times 10^{-2}$	42,0
9	60	$0,61 \times 10^{-2}$	50,0
10	65	$0,65 \times 10^{-2}$	54,0
11	70	$0,71 \times 10^{-2}$	59,0
12	75	$0,76 \times 10^{-2}$	61,0
13	80	$0,85 \times 10^{-2}$	70,0
14	85	$0,88 \times 10^{-2}$	73,0
15	90	$0,90 \times 10^{-2}$	75,0
16	95	$0,93 \times 10^{-2}$	77,0
17	100	$0,96 \times 10^{-2}$	80,0
18	105	$0,99 \times 10^{-2}$	84,0

T A B L A XLVI

Hidrólisis del isopentanoato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	2	$0,27 \times 10^{-2}$	22,0
2	4	$0,50 \times 10^{-2}$	41,0
3	6	$0,65 \times 10^{-2}$	54,0
4	8	$0,79 \times 10^{-2}$	66,0
5	10	$0,83 \times 10^{-2}$	69,0
6	12	$0,88 \times 10^{-2}$	73,0
7	15	$0,92 \times 10^{-2}$	76,0
8	20	$0,95 \times 10^{-2}$	79,0

T A B L A XLVII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo C₁ en el sistema acetona agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,38 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,07 \times 10^{-2}$	5,8
2	10	$0,21 \times 10^{-2}$	17,5
3	15	$0,46 \times 10^{-2}$	38,3
4	20	$0,79 \times 10^{-2}$	65,8
5	25	$1,00 \times 10^{-2}$	83,3
6	30	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
7	35	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A XLVIII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo C_2 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,43 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,05 \times 10^{-2}$	4,0
2	10	$0,13 \times 10^{-2}$	11,0
3	15	$0,30 \times 10^{-2}$	25,0
4	20	$0,56 \times 10^{-2}$	46,6
5	25	$0,73 \times 10^{-2}$	60,0
6	30	$0,93 \times 10^{-2}$	77,5
7	35	$1,03 \times 10^{-2}$	85,8
8	40	$1,04 \times 10^{-2}$	91,0
9	45	$1,15 \times 10^{-2}$	95,8

T A B L A I L

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo C₃ en el sistema de acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,48 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión %
1	5	$0,03 \times 10^{-2}$	2,5
2	10	$0,11 \times 10^{-2}$	9,1
3	15	$0,22 \times 10^{-2}$	18,3
4	20	$0,41 \times 10^{-2}$	34,0
5	25	$0,51 \times 10^{-2}$	42,5
6	30	$0,65 \times 10^{-2}$	54,0
7	35	$0,77 \times 10^{-2}$	64,0
8	40	$0,89 \times 10^{-2}$	74,0
9	45	$0,97 \times 10^{-2}$	80,0
10	50	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
11	55	$1,07 \times 10^{-2}$	89,0
12	60	$1,09 \times 10^{-2}$	91,0
13	65	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
14	70	$1,15 \times 10^{-2}$	96,0
15	75	$1,17 \times 10^{-2}$	98,0

T A B L A L

Hidrólisis del copolímero de acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo C_4 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,42 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,07 \times 10^{-2}$	5,8
2	10	$0,12 \times 10^{-2}$	10,0
3	15	$0,18 \times 10^{-2}$	15,0
4	20	$0,26 \times 10^{-2}$	21,6
5	25	$0,34 \times 10^{-2}$	28,3
6	30	$0,41 \times 10^{-2}$	34,0
7	35	$0,50 \times 10^{-2}$	41,8
8	40	$0,60 \times 10^{-2}$	50,0
9	45	$0,70 \times 10^{-2}$	58,3
10	50	$0,76 \times 10^{-2}$	63,0
11	55	$0,82 \times 10^{-2}$	68,3
12	60	$0,88 \times 10^{-2}$	73,3
13	65	$0,91 \times 10^{-2}$	75,8
14	70	$0,96 \times 10^{-2}$	80,0
15	75	$0,98 \times 10^{-2}$	82,0
16	85	$1,03 \times 10^{-2}$	85,8
17	95	$1,08 \times 10^{-2}$	90,0
18	115	$1,16 \times 10^{-2}$	96,6

T A B L A L I

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo C₅ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,05 \times 10^{-2}$	4,0
2	20	$0,14 \times 10^{-2}$	11,8
3	30	$0,24 \times 10^{-2}$	20,0
4	45	$0,37 \times 10^{-2}$	30,0
5	60	$0,53 \times 10^{-2}$	44,0
6	70	$0,64 \times 10^{-2}$	53,0
7	80	$0,72 \times 10^{-2}$	60,0
8	90	$0,78 \times 10^{-2}$	65,0
9	105	$0,86 \times 10^{-2}$	71,0
10	120	$0,90 \times 10^{-2}$	75,0
11	135	$0,95 \times 10^{-2}$	79,0
12	150	$1,00 \times 10^{-2}$	83,0
13	165	$1,06 \times 10^{-2}$	88,0
14	195	$1,16 \times 10^{-2}$	96,0
15	210	$1,19 \times 10^{-2}$	98,0

T A B L A LII

Hidrólisis del trimetilacetato de vinilo en el sistema
 acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,36 \times 10^{-2}$
 moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,25 \times 10^{-2}$	20,0
2	10	$0,47 \times 10^{-2}$	39,0
3	15	$0,58 \times 10^{-2}$	48,0
4	20	$0,64 \times 10^{-2}$	53,0
5	25	$0,70 \times 10^{-2}$	58,0
6	30	$0,72 \times 10^{-2}$	60,0
7	35	$0,74 \times 10^{-2}$	61,0
8	40	$0,80 \times 10^{-2}$	66,0
9	45	$0,86 \times 10^{-2}$	72,0
10	55	$0,90 \times 10^{-2}$	75,0

T A B L A LIII

Hidrólisis del copolímero de acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo D₁ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,38 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,26 \times 10^{-2}$	21,0
2	20	$0,57 \times 10^{-2}$	47,0
3	30	$0,86 \times 10^{-2}$	71,0
4	40	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
5	50	$1,10 \times 10^{-2}$	91,0
6	60	$1,14 \times 10^{-2}$	95,0
7	70	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A L I V

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo D₂ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,23 \times 10^{-2}$	19,0
2	20	$0,44 \times 10^{-2}$	36,0
3	30	$0,60 \times 10^{-2}$	50,0
4	40	$0,78 \times 10^{-2}$	65,0
5	50	$0,91 \times 10^{-2}$	75,0
6	60	$0,98 \times 10^{-2}$	81,0
7	70	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
8	85	$1,08 \times 10^{-2}$	90,0
9	100	$1,14 \times 10^{-2}$	95,0
10	115	$1,16 \times 10^{-2}$	96,0
11	130	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A L V

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo D₃ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,41 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,10 \times 10^{-2}$	8,0
2	20	$0,33 \times 10^{-2}$	27,0
3	30	$0,50 \times 10^{-2}$	41,0
4	40	$0,58 \times 10^{-2}$	48,0
5	50	$0,70 \times 10^{-2}$	58,0
6	60	$0,80 \times 10^{-2}$	66,0
7	80	$0,92 \times 10^{-2}$	76,0
8	90	$0,97 \times 10^{-2}$	81,0
9	100	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
10	110	$1,05 \times 10^{-2}$	87,0
11	120	$1,07 \times 10^{-2}$	89,0
12	130	$1,09 \times 10^{-2}$	90,0
13	150	$1,12 \times 10^{-2}$	93,0
14	160	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
15	210	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A LVI

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo D_4 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,41 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,10 \times 10^{-2}$	8,0
2	20	$0,21 \times 10^{-2}$	17,0
3	30	$0,29 \times 10^{-2}$	25,0
4	40	$0,43 \times 10^{-2}$	35,0
5	55	$0,56 \times 10^{-2}$	46,0
6	70	$0,64 \times 10^{-2}$	53,0
7	85	$0,75 \times 10^{-2}$	62,0
8	100	$0,83 \times 10^{-2}$	69,0
9	115	$0,89 \times 10^{-2}$	74,0
10	130	$0,92 \times 10^{-2}$	76,0
11	145	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
12	175	$1,05 \times 10^{-2}$	87,0
13	205	$1,10 \times 10^{-2}$	92,0
14	240	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
15	300	$1,15 \times 10^{-2}$	96,0
16	320	$1,16 \times 10^{-2}$	97,0

T A B L A LVII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo D₅ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,43 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	15	$0,11 \times 10^{-2}$	9,0
2	30	$0,23 \times 10^{-2}$	19,0
3	45	$0,38 \times 10^{-2}$	31,0
4	60	$0,47 \times 10^{-2}$	39,0
5	75	$0,52 \times 10^{-2}$	43,0
6	90	$0,56 \times 10^{-2}$	46,0
7	120	$0,62 \times 10^{-2}$	51,0
8	150	$0,68 \times 10^{-2}$	56,0
9	180	$0,74 \times 10^{-2}$	61,0
10	210	$0,79 \times 10^{-2}$	66,0
11	240	$0,82 \times 10^{-2}$	68,0
12	270	$0,86 \times 10^{-2}$	71,0
13	300	$0,90 \times 10^{-2}$	75,0
14	420	$0,97 \times 10^{-2}$	81,0
15	480	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
16	540	$1,06 \times 10^{-2}$	88,0
17	660	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
18	1380	$1,20 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A L V I I I

Hidrólisis del ester vínilico del ácido versático 911
 Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Temperatura; 25°C.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	15	$0,17 \times 10^{-2}$	14,0
2	30	$0,35 \times 10^{-2}$	29,0
3	45	$0,45 \times 10^{-2}$	37,0
4	60	$0,60 \times 10^{-2}$	50,0
5	90	$0,64 \times 10^{-2}$	53,0
6	120	$0,73 \times 10^{-2}$	60,0
7	180	$0,77 \times 10^{-2}$	64,0
8	300	$0,81 \times 10^{-2}$	67,0
9	420	$0,82 \times 10^{-2}$	68,0
10	1380	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
11	1860	$1,03 \times 10^{-2}$	86,0

T A B L A LIX

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-éster vinílico del versático 911 E₁ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión %
1	5	$0,08 \times 10^{-2}$	6,0
2	10	$0,14 \times 10^{-2}$	12,0
3	15	$0,30 \times 10^{-2}$	25,0
4	20	$0,50 \times 10^{-2}$	41,0
5	25	$0,71 \times 10^{-2}$	59,0
6	30	$0,84 \times 10^{-2}$	70,0
7	35	$0,89 \times 10^{-2}$	74,0
8	40	$0,94 \times 10^{-2}$	78,0
9	45	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
10	55	$1,04 \times 10^{-2}$	87,0
11	60	$1,13 \times 10^{-2}$	94,0
12	65	$1,16 \times 10^{-2}$	97,0

T A B L A LX

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-ester vinílico del versático 911 E₂ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C

Concentración inicial de ester; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,07 \times 10^{-2}$	5,0
2	10	$0,18 \times 10^{-2}$	15,0
3	15	$0,30 \times 10^{-2}$	25,0
4	20	$0,50 \times 10^{-2}$	41,0
5	25	$0,70 \times 10^{-2}$	58,0
6	30	$0,80 \times 10^{-2}$	66,0
7	35	$0,91 \times 10^{-2}$	75,0
8	40	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
9	50	$0,99 \times 10^{-2}$	82,0
10	60	$1,07 \times 10^{-2}$	89,0
11	75	$1,15 \times 10^{-2}$	96,0

T A B L A LXI .

Hidrólisis del copolímero de acetato de vinilo-ester vinílico del versático 911 E₃ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.
 Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,24 \times 10^{-2}$	20,0
2	20	$0,43 \times 10^{-2}$	36,0
3	35	$0,75 \times 10^{-2}$	70,0
4	45	$0,91 \times 10^{-2}$	75,0
5	55	$1,00 \times 10^{-2}$	83,0
6	65	$0,96 \times 10^{-2}$	80,0
7	75	$1,01 \times 10^{-2}$	84,0
8	85	$1,04 \times 10^{-2}$	86,0
9	95	$1,09 \times 10^{-2}$	90,0
10	105	$1,11 \times 10^{-2}$	92,0

T A B L A LXII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-éster vinílico del versático 911 E₄ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$0,11 \times 10^{-2}$	9,0
2	20	$0,32 \times 10^{-2}$	26,0
3	35	$0,51 \times 10^{-2}$	42,0
4	45	$0,67 \times 10^{-2}$	55,0
5	55	$0,73 \times 10^{-2}$	60,0
6	65	$0,77 \times 10^{-2}$	64,0
7	75	$0,79 \times 10^{-2}$	66,0
8	90	$0,87 \times 10^{-2}$	72,0
9	105	$0,94 \times 10^{-2}$	78,0
10	120	$0,98 \times 10^{-2}$	81,0
11	135	$1,02 \times 10^{-2}$	85,0
12	165	$1,07 \times 10^{-2}$	89,0

T A B L A LXIII

Hidrólisis del benzoato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	2	$42,0 \times 10^{-4}$	35,0
2	4	$60,0 \times 10^{-4}$	50,0
3	6	$72,0 \times 10^{-4}$	60,0
4	8	$81,0 \times 10^{-4}$	67,0
5	10	$84,0 \times 10^{-4}$	70,0
6	13	$89,0 \times 10^{-4}$	74,0
7	16	$95,0 \times 10^{-4}$	80,0
8	20	$98,0 \times 10^{-4}$	81,0
9	25	$103,0 \times 10^{-4}$	85,0

T A B L A LXIV

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-benzoato de vinilo F_1 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,28 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$1,0 \times 10^{-4}$	8,0
2	20	$38,0 \times 10^{-4}$	31,0
3	30	$79,0 \times 10^{-4}$	64,0
4	35	$93,0 \times 10^{-4}$	77,0
5	40	$97,0 \times 10^{-4}$	80,0

T A B L A LXV

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-benzoato de vinilo F₂ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,37 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$7,0 \times 10^{-4}$	5,8
2	10	$11,0 \times 10^{-4}$	9,1
3	15	$27,0 \times 10^{-4}$	22,0
4	20	$36,0 \times 10^{-4}$	30,0
5	25	$52,0 \times 10^{-4}$	43,0
6	30	$72,0 \times 10^{-4}$	60,0
7	35	$83,0 \times 10^{-4}$	69,9
8	40	$92,0 \times 10^{-4}$	76,0

T A B L A LXVI

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-benzoato de vinilo F_3 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,39 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$8,0 \times 10^{-4}$	6,6
2	10	$9,0 \times 10^{-4}$	7,5
3	15	$23,0 \times 10^{-4}$	19,0
4	20	$23,0 \times 10^{-4}$	19,0
5	25	$38,0 \times 10^{-4}$	31,0
6	30	$51,0 \times 10^{-4}$	42,0
7	35	$54,0 \times 10^{-4}$	45,0
8	40	$62,0 \times 10^{-4}$	51,0
9	45	$67,0 \times 10^{-4}$	55,0
10	50	$77,0 \times 10^{-4}$	64,0
11	55	$79,0 \times 10^{-4}$	66,0
12	60	$88,0 \times 10^{-4}$	73,0
13	65	$92,0 \times 10^{-4}$	76,0
14	70	$103,0 \times 10^{-4}$	86,0

T A B L A LXVII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-benzoato de vinilo F_4 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,43 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$3,6 \times 10^{-4}$	3
2	10	$7,2 \times 10^{-4}$	6
3	15	$28,0 \times 10^{-4}$	23
4	20	$31,0 \times 10^{-4}$	25
5	25	$34,0 \times 10^{-4}$	28
6	30	$38,0 \times 10^{-4}$	31
7	45	$51,0 \times 10^{-4}$	42
8	50	$56,0 \times 10^{-4}$	46
9	55	$59,0 \times 10^{-4}$	49
10	60	$65,0 \times 10^{-4}$	53
11	65	$71,0 \times 10^{-4}$	59
12	75	$83,0 \times 10^{-4}$	69
13	80	$86,0 \times 10^{-4}$	72
14	85	$91,0 \times 10^{-4}$	76
15	90	$95,0 \times 10^{-4}$	79
16	95	$97,0 \times 10^{-4}$	81

T A B L A LXVIII

Hidrólisis del monocloroacetato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,48 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	1	$0,93 \times 10^{-2}$	78,0
2	2	$1,04 \times 10^{-2}$	86,0
3	7	$1,07 \times 10^{-2}$	90,0

T A B L A L X I X

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-monocloroacetato de vinilo G₁ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,45 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	5	$0,28 \times 10^{-2}$	23
2	10	$0,68 \times 10^{-2}$	56
3	15	$1,02 \times 10^{-2}$	85
4	20	$1,20 \times 10^{-2}$	100

T A B L A LXX

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-monocloroacetato de vinilo G_2 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,40 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	2	$0,14 \times 10^{-2}$	11,0
2	4	$0,29 \times 10^{-2}$	24,0
3	6	$0,49 \times 10^{-2}$	41,0
4	8	$0,76 \times 10^{-2}$	63,0
5	10	$0,98 \times 10^{-2}$	81,0
6	12	$1,21 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A LXXI

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-monocloroacetato de vinilo G₃ en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.₂

Concentración inicial de hidróxido sódico; $1,44 \times 10^2$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	3	$0,24 \times 10^{-2}$	20,0
2	5	$0,69 \times 10^{-2}$	56,0
3	7	$0,76 \times 10^{-2}$	64,0
4	9	$1,00 \times 10^{-2}$	83,0

T A B L A LXXII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-monocloroacetato de vinilo G_4 en el sistema acetona-agua 85:15 a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico $1,38 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	1	$0,41 \times 10^{-2}$	34,0
2	3	$0,72 \times 10^{-2}$	60,0
3	5	$1,08 \times 10^{-2}$	90,0
4	7	$1,21 \times 10^{-2}$	100,0

T A B L A LXXIII

Hidrólisis del copolímero acetato de vinilo-monocloroacetato de vinilo G₅ en el sistema acetona-agua a 25°C.

Concentración inicial de éster; $1,20 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico $1,38 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	1	$0,80 \times 10^{-2}$	66,0

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 14 se indican las curvas de hidrólisis de todos los monómeros utilizados en el estudio. Todas las reacciones han sido realizadas usando concentraciones iniciales semejantes de las sustancias reactivas.

Estas curvas permiten considerar que la estabilidad hidrolítica de los ésteres vinílicos depende fundamentalmente de la estructura de los grupos unidos a la función éster, como era de esperar.

El grado de estabilidad que se alcanza en cada monómero se encuentra íntimamente ligado con el efecto polar, o resonante, y con el factor estérico que puede presentar cada uno de estos grupos (34).

Cuando se considera la serie que constituye los alquilacetatos de vinilo el efecto polar y estérico actúan en el mismo sentido. Por un lado el efecto polar $+I$ hace que el grupo éster tenga mayor densidad electrónica, dificultando con ello la aproximación del ión hidroxilo con carga negativa. De otra parte el efecto de pantalla de los grupos alquílicos también dificulta el acercamiento de ión hidróxilo al centro reactivo.

Estos dos efectos tienen poca importancia en el caso del grupo metilo del propionato de vinilo, por lo que apenas se refleja en la velocidad de hidrólisis de este monó-

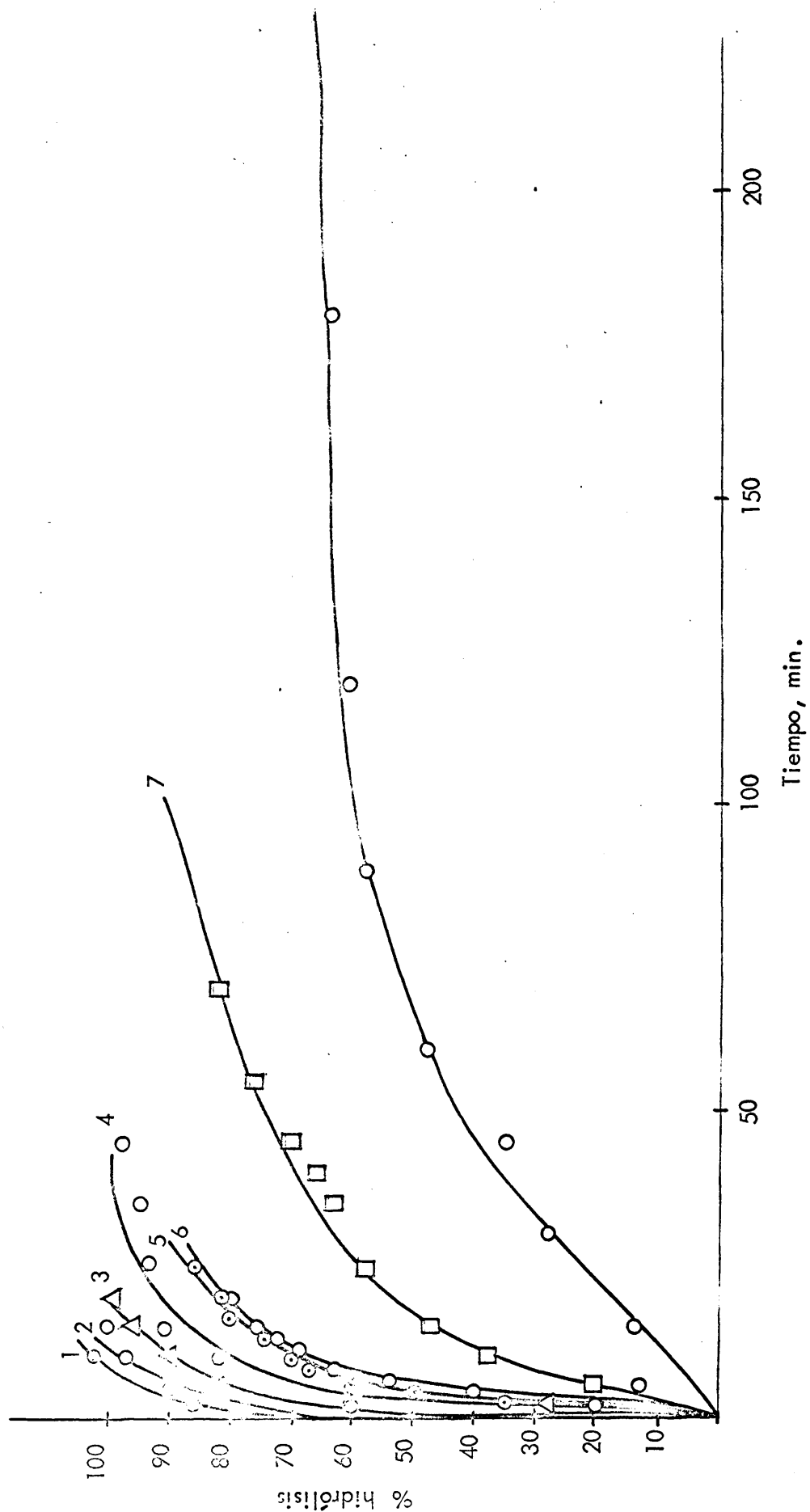


FIG. 14.- Hidrólisis de esteres vinílicos en función del tiempo: (1) monocloraacetato de vinilo, (2) acetato de vinilo, (3) propionato de vinilo, (4) isobutirato de vinilo, (5) benzoato de vinilo, (6) isopentanoato de vinilo, (7) trimetilacetato de vinilo, (8) ester vinílico del ácido versático 911.

mero comparada con la que tiene el acetato de vinilo. La constante esférica y el efecto polar alcanzan ya valores superiores en el isobutirato de vinilo, pero cuando se hacen notóricamente mayores es a partir del isopentanoato de vinilo, lo cual queda reflejado en las curvas de hidrólisis correspondientes.

El benzoato de vinilo presenta una mayor dificultad a hidrolizarse que el acetato de vinilo. Esto puede atribuirse al impedimento estérico que proporciona el grupo fenilo y al efecto estabilizante por resonancia que aparece en esta molécula. Por el contrario, el monocloroacetato de vinilo se hidroliza más fácilmente que el acetato de vinilo debido a que el efecto inductivo -I del átomo de cloro tiene un sentido diferente al estérico y parece predominar sobre él. Este efecto inductivo provoca un desplazamiento electrónico que hace que el grupo éster sea más fácilmente atacable por el ión hidroxilo negativo.

En este caso la reacción de hidrólisis es tan rápida que es difícil de controlar.

En las figs. 15 a 22 se indican las curvas de hidrólisis del poliacetato de vinilo y de los copolímeros de acetato de vinilo con propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, isopentanoato de vinilo, trimetilacetato de vinilo, éster vinílico del ácido versático 911, benzoato de vinilo y monocloroacetato de vinilo.

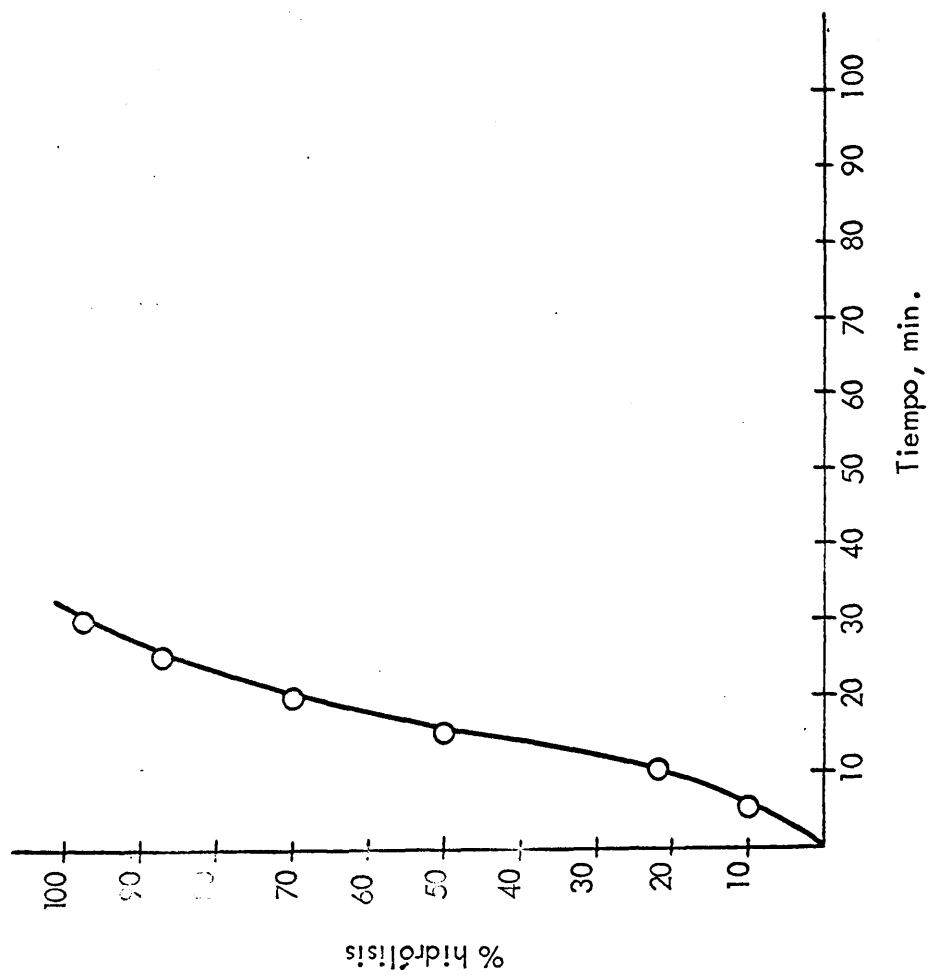


FIG. 15.- Hidrólisis de poliacetato de vinilo en función del tiempo.

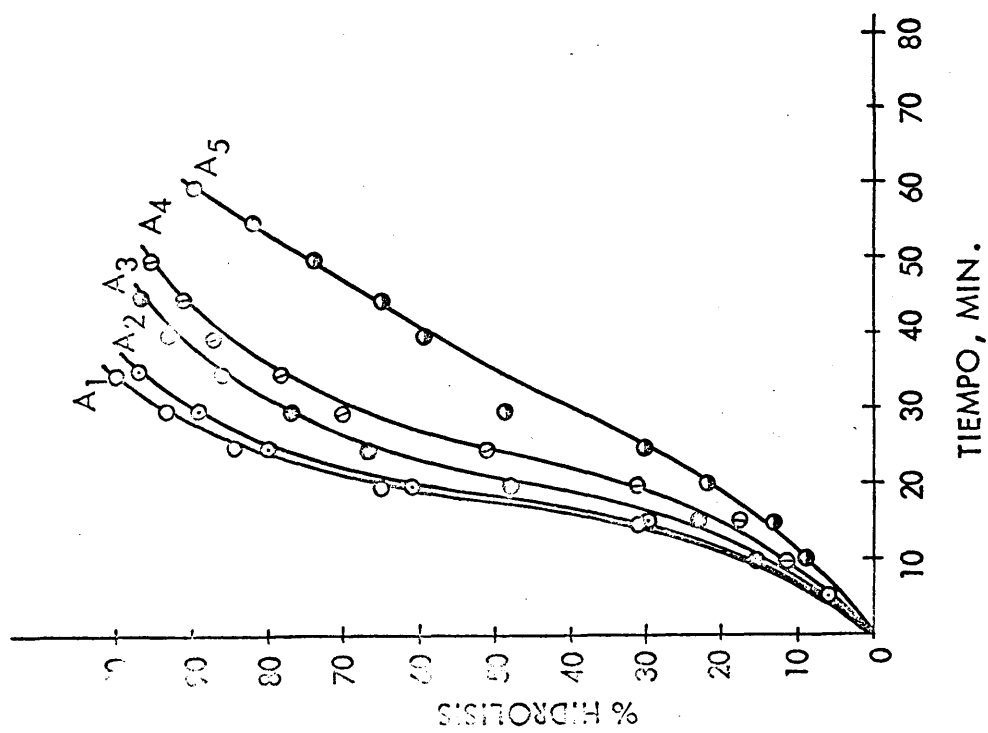


FIG. 16.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-propionato de vinilo en función de su composición y del tiempo.

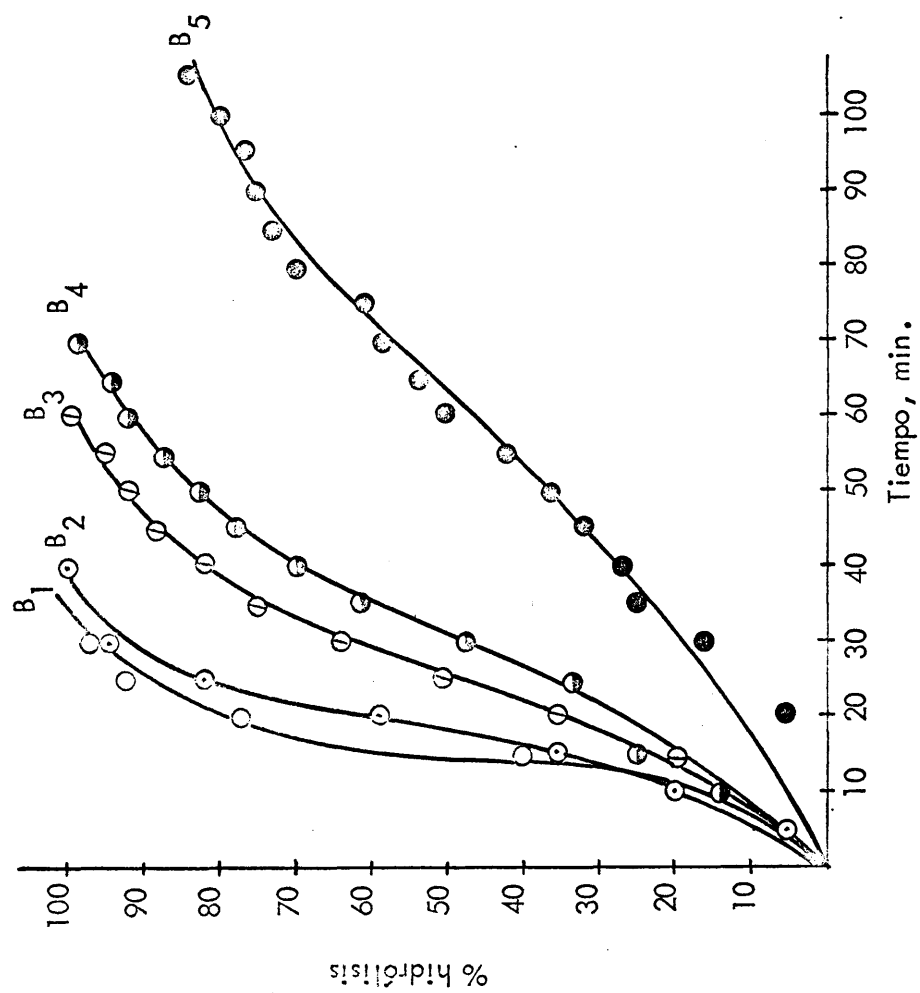


FIG. 17.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-isobutirato de vinilo en función de su composición y del tiempo.

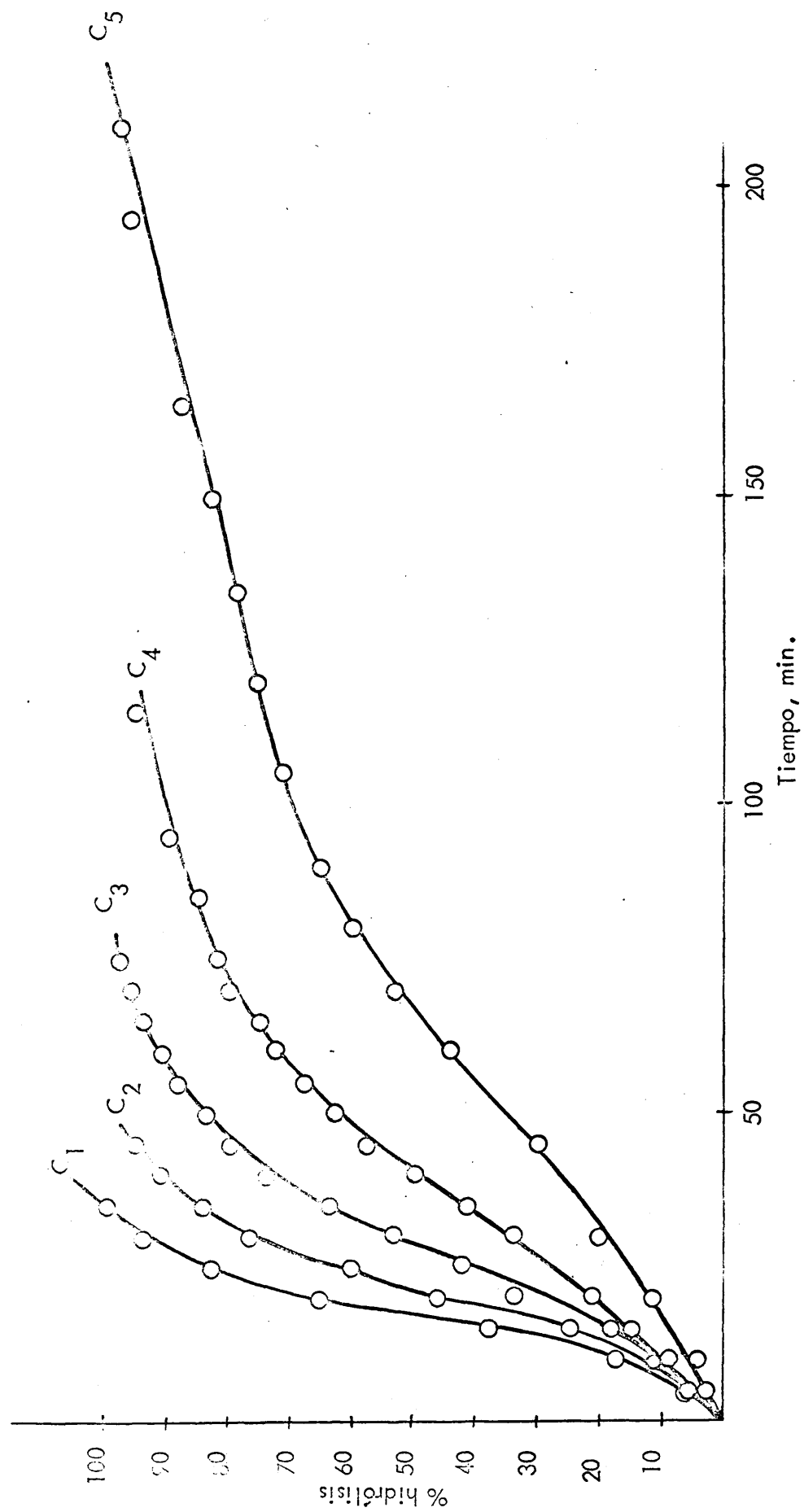


FIG. 18.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo en función de su composición y del tiempo.

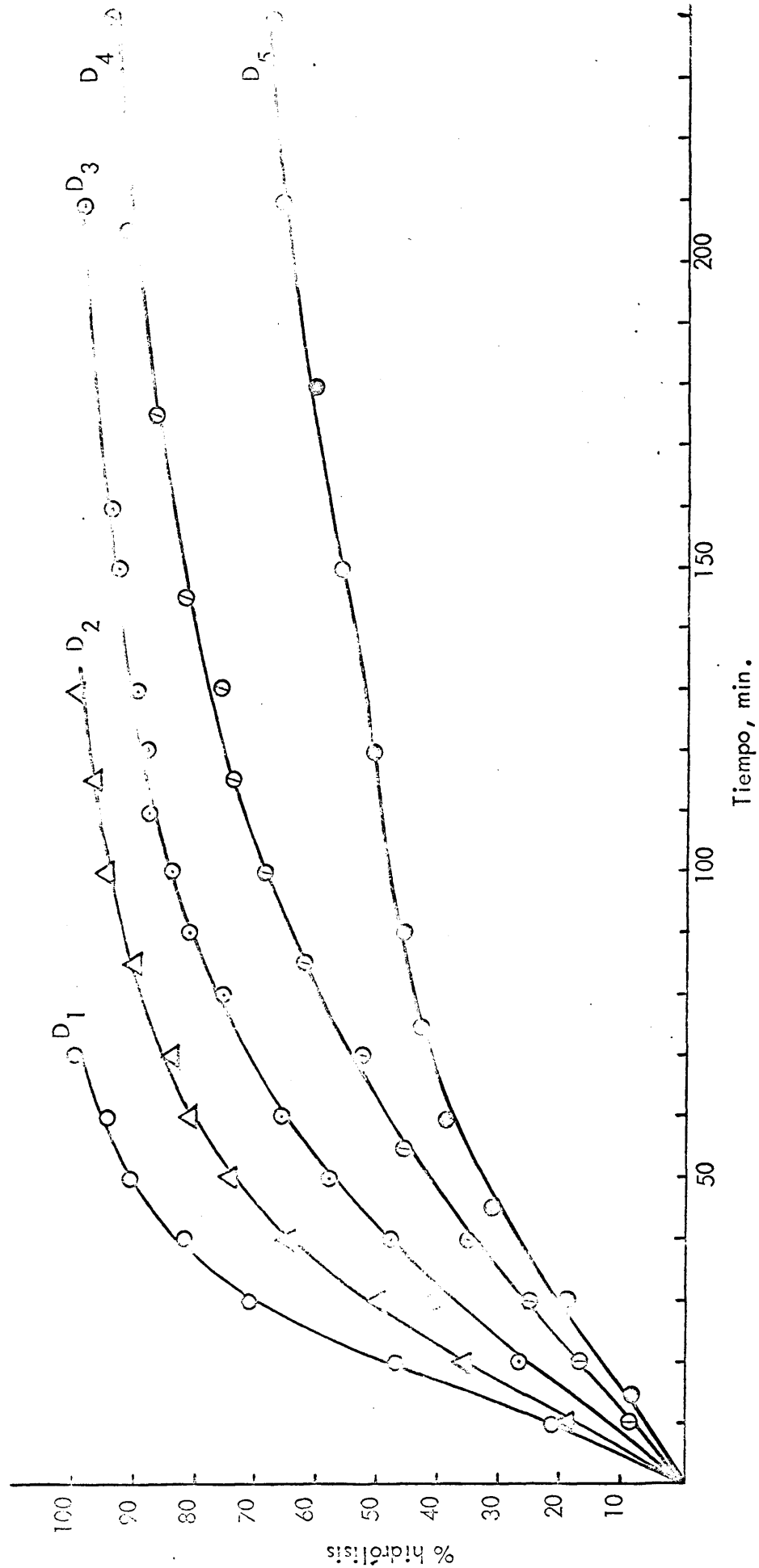


FIG. 19.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo en función de su composición y del tiempo.

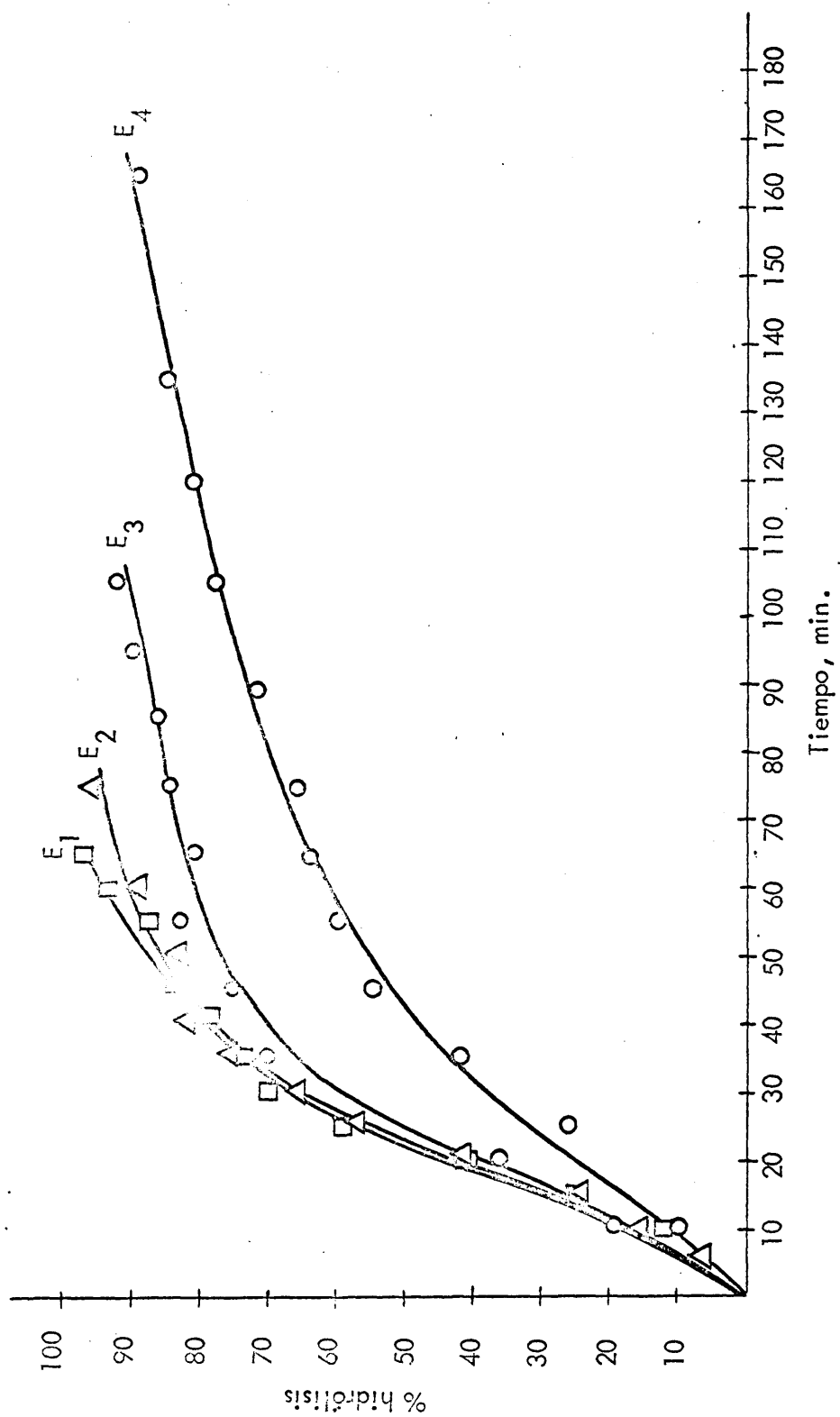


FIG. 20.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-éster vinílico del ácido versático 911 en función de su composición y del tiempo.

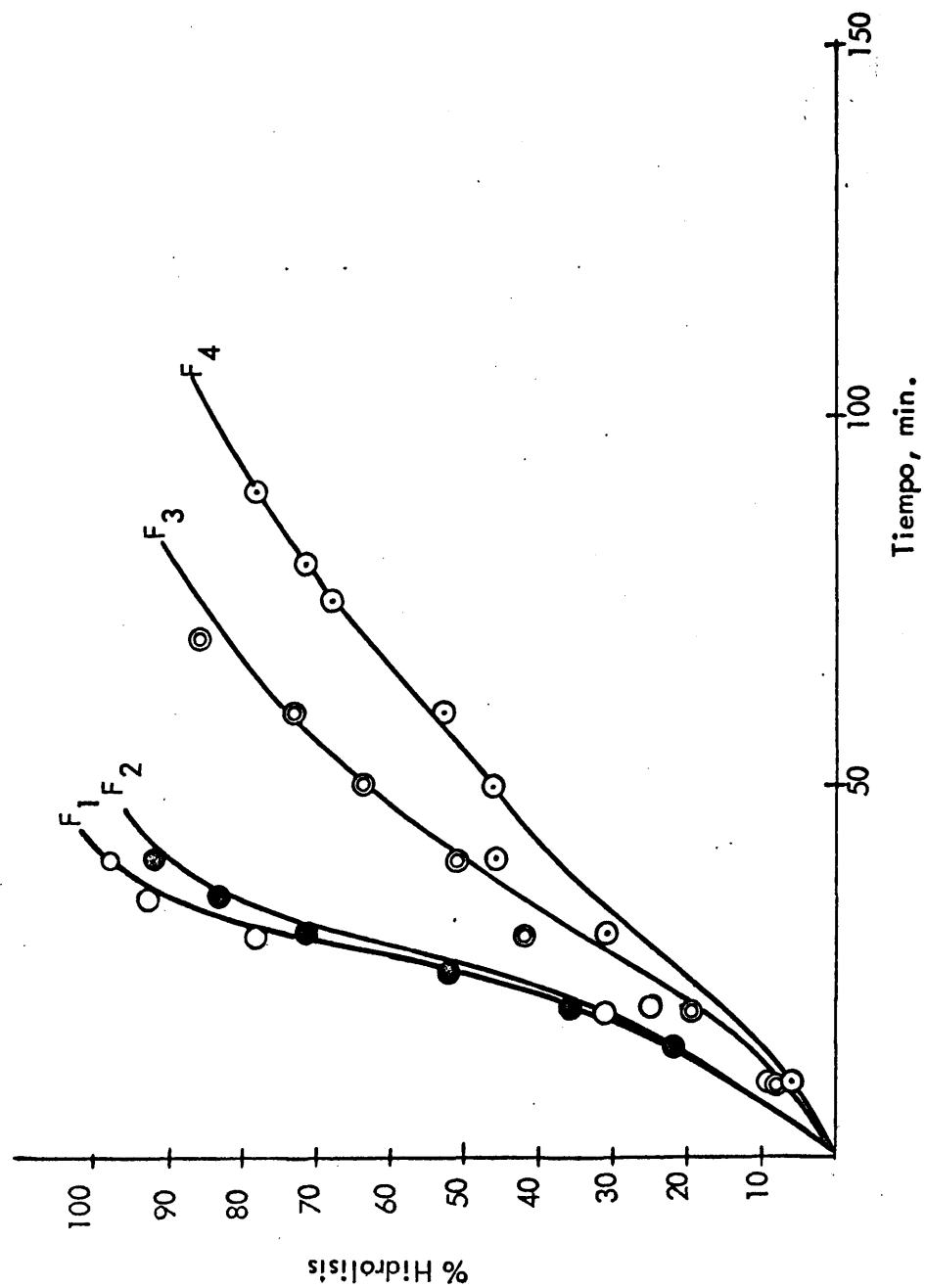


FIG. 21.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-benzoato de vinilo en función de su composición y del tiempo.

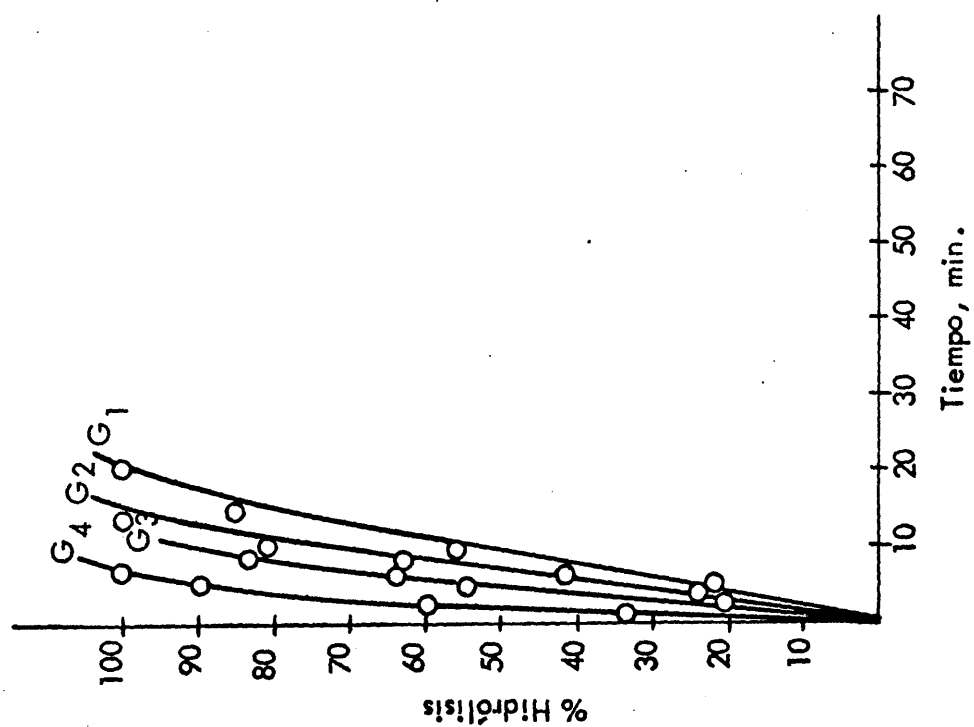


FIG. 22.- Hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo-mono-cloroacetato de vinilo en función de su composición y del tiempo.

En cada uno de los copolímeros se han estudiado cinco composiciones diferentes, excepto en el caso de los copolímeros con el éster vinílico del ácido versático 911 y con benzoato de vinilo, ya que para composiciones de estos copolímeros que llevan un contenido en comonomero superior al 30%, el producto que se obtiene es insoluble en el medio utilizado para realizar las reacciones de hidrólisis.

La mayor o menor estabilidad frente a la reacción de hidrólisis que se ha encontrado para los ésteres vinílicos queda reflejada en los resultados obtenidos en la hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con cada uno de los ésteres vinílicos indicados anteriormente.

Este hecho es lógico, ya que al introducir en la estructura de la cadena otras unidades monoméricas con diferente estabilidad hidrolítica, el copolímero tendrá un comportamiento diferente al que presenta el poliacetato de vinilo en la reacción hidrolítica.

Naturalmente la estructura de estas unidades es la que determina su estabilidad de manera que también podemos considerar aquí que los efectos estérico y electrónico son los factores determinantes de la alteración de la estabilidad hidrolítica.

En este caso, el grado de estabilización alcanzado en cada copolímero depende además de la composición del copolímero, ya que el cambio sucesivo de unidades de acetato por

otras de comonomero, con diferente estabilidad, irá modificando la capacidad de hidrólisis del copolímero.

En la hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con alquilacetato de vinilo la velocidad de hidrólisis es siempre menos que la que presenta el poliacetato de vinilo, fenómeno atribuible a los efectos estéricos e inductivo +I proporcionado por los grupos alquílicos que dificultan el ataque del ión hidroxilo al grupo éster.

Es razonable esperar que el grado de estabilidad que proporciona cada comonomero dependa fundamentalmente del impedimento total que presentan estos dos efectos a que la reacción se realice. De esta forma se puede explicar el hecho de que la velocidad de hidrólisis vaya disminuyendo al pasar sucesivamente por los copolímeros con propionato de vinilo, isopentanoato de vinilo, trimetilacetato de vinilo y éster vinílico del ácido versático 911.

Como las unidades de comonomero introducidas en la estructura de la cadena polimérica son más estables que las de acetato, es natural que la hidrólisis sea más lenta a medida que se eleva el contenido en comonomero.

Por otro lado, cabe pensar que una gran parte del efecto estabilizante puede ser debido a que el fenómeno de autoaceleración disminuye enormemente en la hidrólisis de estos copolímeros, el cual llega prácticamente a desaparecer en algunos casos, como se observa por la forma de las curvas de

hidrólisis correspondientes. Esto puede atribuirse a que el fenómeno autocatalítico no tiene continuidad al encontrarse la propagación de la reacción de hidrólisis con grupos más estables que no transmiten el efecto de activación de los grupos de éster correspondientes.

El efecto estabilizante que aparece en cada uno de los copolímeros se observa mejor considerando la tabla LXXIV, en la que se indica el tiempo necesario para alcanzar un grado de conversión del 50%. Estos valores pueden ser comparativos de de bido a que se han utilizado concentraciones iniciales de las ~~sustancias~~ reactivas prácticamente iguales, como se observa en las tablas correspondientes.

En las curvas de hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con benzoato de vinilo, también se observa que estos copolímeros tienen mayor resistencia frente a la hidrólisis que el poliacetato de vinilo, resultando previsible considerando la influencia que tiene el efecto estérico y estabilizante del grupo fenilo.

Los copolímeros como monocloroacetato de vinilo se hidrolizan más rápidamente que el poliacetato de vinilo, aumen tando la velocidad de hidrólisis con el contenido en monómero clorado.

Este mismo fenómeno se ha observado en la hidrólisis de monocloroacetatos de bajo peso molecular (35), los cuales se hidrolizan más fácilmente que los acetatos correspondientes.

T A B L A LXXIV

Tiempo necesario para una conversión del 50% en la reacción de hidrólisis de diversos copolímeros de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos.

Copolímero	Tiempo minutos	Copolímero	Tiempo minutos
Poliacetato de vinilo	14	Acetato de vinilo-trimetilacetato de vinilo	
Acetato de vinilo-propionato de vinilo			
A-1	17	D-1	21
A-2	19	D-2	29
A-3	21	D-3	42
A-4	25	D-4	62
A-5	35	D-5	110
Acetato de vinilo-iso-butirato de vinilo		Acetato de vinilo-éster vinílico del ácido versático	
B-1	15	E-1	23
B-2	19	E-2	25
B-3	25	E-3	27
B-4	31	E-4	45
B-5	63		
Acetato de vinilo-isopentanoato de vinilo		Acetato de vinilo-benzoato de vinilo	
C-1	17	F-1	23
C-2	22	F-2	25
C-3	29	F-3	40
C-4	41	F-4	55
C-5	67		
		Acetato de vinilo-monocloroacetato de vinilo	
		G-1	9
		G-2	7
		G-3	6
		G-4	2

Este comportamiento se puede explicar por el hecho de que el átomo de cloro facilita la reacción de hidrólisis debido al efecto inductivo de $-I$ que ejerce este átomo de cloro sobre el grupo éster.

Al mismo tiempo, y debido a que en la cadena del copolímero aparecen unidades más débiles que las de acetato, se facilitará el fenómeno de autoaceleración, ya que estas unidades de monocloroacetato son puntos débiles que hacen que se favorezca el proceso de hidrólisis al azar y que se creen un mayor número de grupos hidroxilos aislados que son los que luego dan lugar a la formación de los enlaces de hidrógeno con los grupos éster contiguos, y por lo tanto, a un incremento del fenómeno autocatalítico.

En la fig. 23 se indican bandas características del grupo éster que aparecen en el espectro de cada uno de los homopolímeros considerados.

Como puede verse, esta banda se encuentra a 1734cm^{-1} en el poliacetato de vinilo, polipropianato de vinilo, poliisobutirato de vinilo y poliisopentanoato de vinilo. En el politrimetilacetato de vinilo y en el éster vinílico del ácido versático 911 se presenta a 1730cm^{-1} . En el polibenzoato de vinilo aparece a 1725cm^{-1} y por último en el monocloroacetato de vinilo a 1745cm^{-1} .

Este desplazamiento de la banda correspondiente al grupo carbonilo en algunos de los polímeros considerados está de acuerdo con los efectos electrónicos que presenta cada uno de

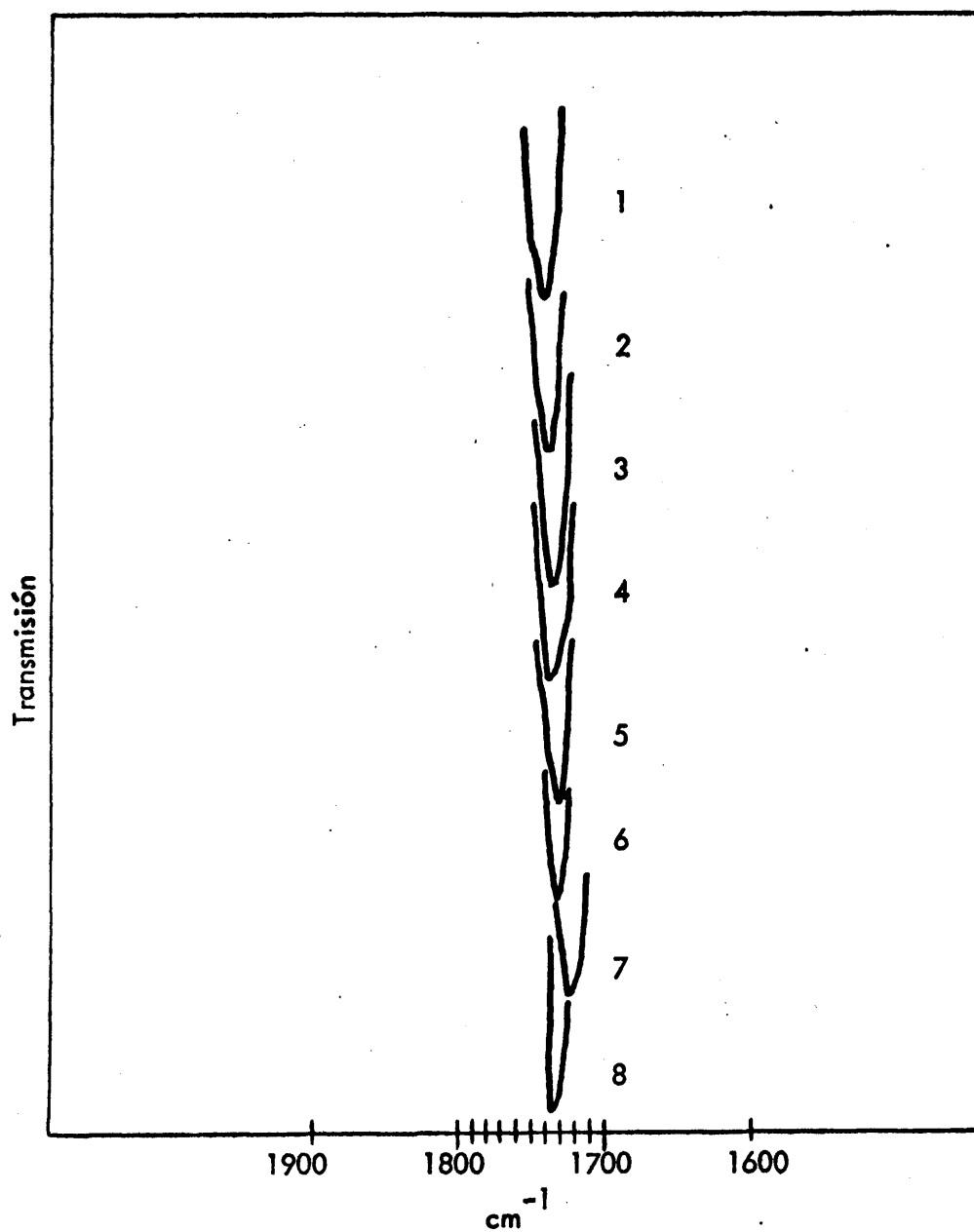


FIG. 23.- Espectros de infrarrojo de polímeros de esteres vinílicos.

1. Poliacetato de vinilo.
2. Polipropionato de vinilo.
3. Poliisobutirato de vinilo.
4. Poliisopentanoato de vinilo.
5. Politrimetilacetato de vinilo.
6. Poliester vinílico del versático 911.
7. Polibenzoato de vinilo.
8. Policloroacetato de vinilo.

los grupos que aparecen unidos a la función éster.

La fig. 24 muestra la zona del espectro de infrarrojo correspondiente a la banda del grupo éster en los espectros obtenidos con los productos de hidrólisis parcial del poli-acetato de vinilo, y de los copolímeros de acetato de vinilo con el propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, isopentanoato de vinilo, benzoato de vinilo y monocloroacetato de vinilo, siendo la composición de cada copolímero utilizado 50:50 en peso, excepto la del copolímero con benzoato de vinilo que es 70:30 en peso.

En la fig. 25 se indica la zona correspondiente a la banda característica del grupo éster de los espectros obtenidos con los productos de hidrólisis parcial de los copolímeros de acetato de vinilo con trimetilacetato de vinilo y con el éster vinílico del ácido versático 911.

Según se observa, en los productos de hidrólisis parcial del poliacetato de vinilo y de los copolímeros de acetato de vinilo con propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, isopentanoato de vinilo, benzoato de vinilo y monocloroacetato de vinilo, solamente se detecta una banda en la zona estudiada, la cual coincide con la que pertenece al grupo éster. En este caso, el proceso de hidrólisis es dirigido, formándose bloques de unidades de alcohol vinílico seguidos de otros de éster, y los productos obtenidos por hidrólisis parcial del homopolímero o de los copolímeros deben contener una proporción muy pequeña de enlaces de hi-

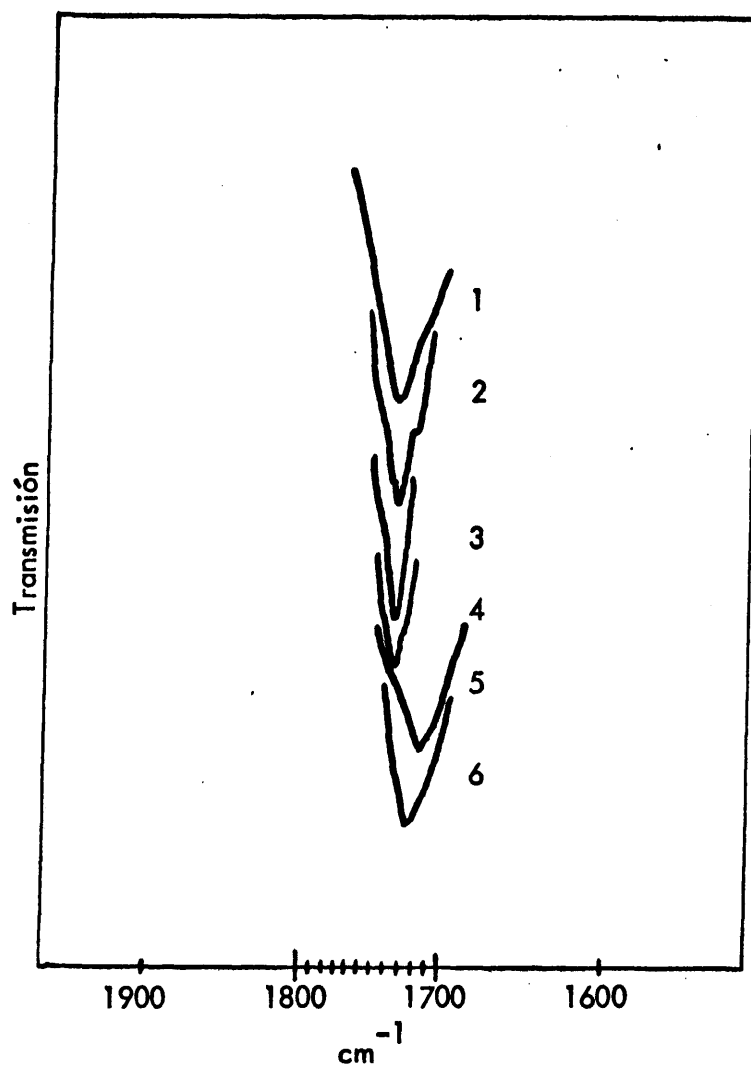


FIG. 24.- Espectros de infrarrojo de los productos de hidrólisis de poliacetato de vinilo y diversos copolímeros.

1. Poliacetato de vinilo, hidrolizado hasta un 90%.
2. Copolímero A₅, hidrolizado hasta un 90%.
3. Copolímero B₅, hidrolizado hasta un 90%.
4. Copolímero C₅, hidrolizado hasta un 90%.
5. Copolímero F₅, hidrolizado hasta un 90%.
6. Copolímero G₅, hidrolizado hasta un 90%.

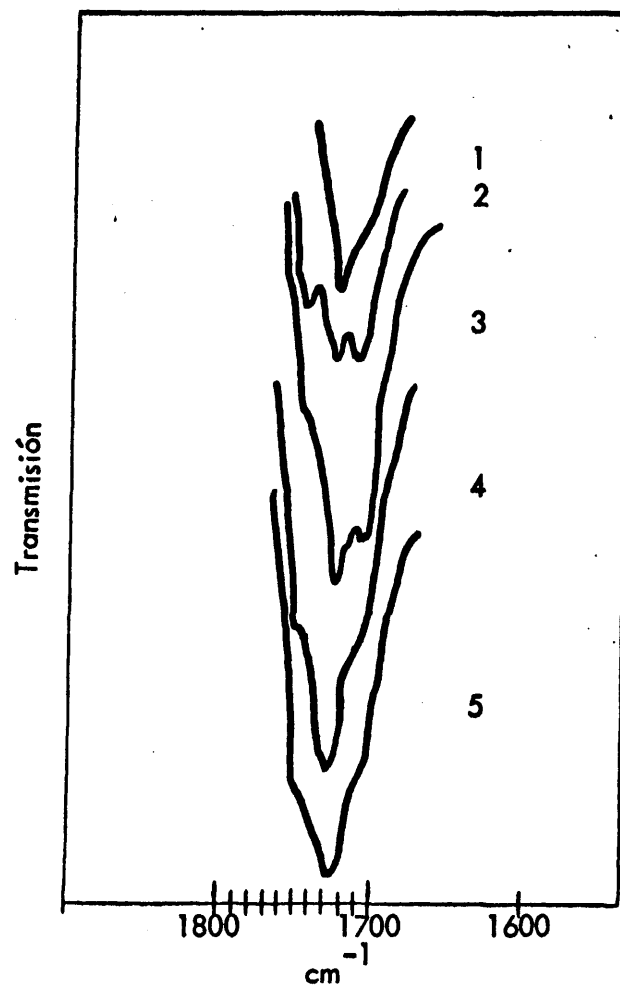


FIG. 25.- Espectros de infrarrojo de los productos de hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo con trimetilacetato de vinilo y con el éster vinílico del versático 911.

1. Copolímero D₅, hidrolizado hasta un 90%.
2. Copolímero E₁, hidrolizado hasta un 90%.
3. Copolímero E₂, hidrolizado hasta un 94%.
4. Copolímero E₃, hidrolizado hasta un 91%.
5. Copolímero E₄, hidrolizado hasta un 88%.

drógeno. Este resultado está de acuerdo con el hecho de que esté presente el efecto autocatalítico en las reacciones de hidrólisis correspondientes, y que se detecta observando las curvas de hidrólisis correspondientes.

Cuando se considera el espectro del producto de hidrólisis parcial del copolímero de acetato de vinilo y trimetilacetato de vinilo aparece un hombro a 1710 cm^{-1} , junto a la banda perteneciente al grupo éster, y que puede asignarse al enlace de hidrógeno ya que aunque en el caso del copolímero de acetato de vinilo-alcohol vinílico, indicado por Tubbs (33), esta banda se encuentra a 1715 cm^{-1} , también la banda del trimetilacetato aparece desplazada con respecto a la del grupo acetato, 1730 cm^{-1} y 1734 cm^{-1} respectivamente.

Este resultado está de acuerdo con la mayor resistencia frente a la reacción de hidrólisis que presenta el grupo trimetilacetato, lo que hace que la reacción no sea dirigida pues las unidades de comonomero intercaladas a lo largo de la cadena polimérica rompen la continuidad del fenómeno autocatalítico, dando lugar a que el contenido en enlaces de hidrógeno sea más elevado que en el caso del poliacetato de vinilo y que puedan ser detectados en el espectro correspondiente.

En el caso del copolímero acetato de vinilo-éster vinílico del ácido versático 911, se muestran los espectros

de los productos de hidrólisis parcial de todos los copolímeros estudiados. En estos espectros, el hombro que aparece cuando se considera el copolímero con trimetilacetato de vinilo sale más acusado, siendo perfectamente detectable cuando el contenido en comonomero es del 5% en peso. Este pico u hombro aparece más nítido cuando el contenido en éster es menor. Este hecho puede atribuirse a que cuando el contenido en éster versático es elevado la banda de este grupo interfiere con la del enlace de hidrógeno.

Como el porcentaje de hidrólisis no es suficientemente elevado para que desaparezcan todos los grupos acetato, en los espectros correspondientes también se detecta la banda correspondiente a este grupo a 1734 cm^{-1} .

Los resultados obtenidos en estos copolímeros muestran que la presencia de los grupos versáticos en la estructura del copolímero rompen por completo el mecanismo de hidrólisis dirigida, fenómeno explicable principalmente por el fuerte impedimento estérico que posee este grupo, ayudado por la distribución al azar de las unidades de comonomero que aparece en el copolímero. Esto hace que el proceso de hidrólisis se realice en los grupos más lábiles distribuidos a lo largo de la cadena polimérica, pero sin que se propague de manera continua a las unidades más próximas una vez que se ha iniciado.

Como conclusión de los resultados anteriores podemos indicar que la estabilidad hidrolítica del poliacetato de vinilo se ve muy mejorada cuando se copolimeriza el acetato de vinilo con ciertos tipos de ésteres vinílicos. El grado de estabilización que se alcanza depende fundamentalmente de la estructura del comonómero y de la proporción en que este aparece en el copolímero.

A su vez el mecanismo por el cual transcurre la reacción de hidrólisis se ve profundamente alterado de manera que en el caso de los copolímeros de acetato de vinilo con trimetilacetato de vinilo y con el éster vinílico del ácido versático 911, puede considerarse que desaparece el fenómeno de autoaceleración y la reacción no se realiza de manera dirigida.

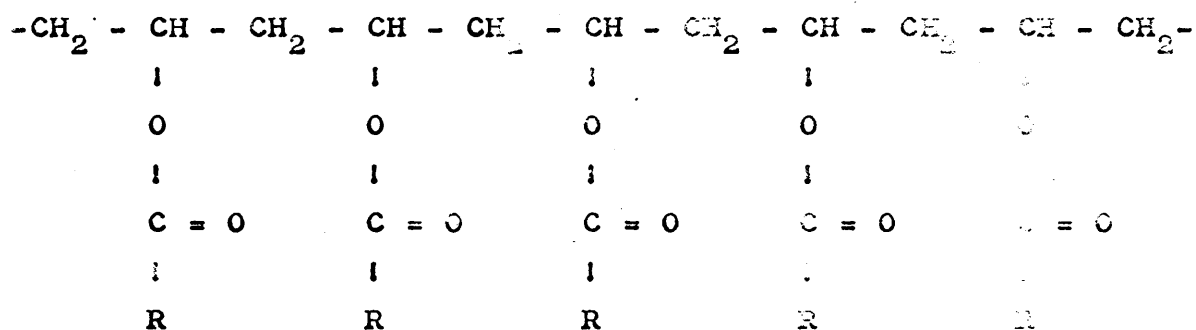
C A P I T U L O I V

En el estudio que hemos realizado sobre la hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos no hemos podido utilizar el disolvente acetona-agua 85:15 en volumen para estudiar la reacción de hidrólisis de los homopolímeros obtenidos con los monómeros utilizados en las reacciones de copolimerización, debido a que todos ellos son insolubles en este sistema, excepto el poliacetato de vinilo y el polipropionato de vinilo.

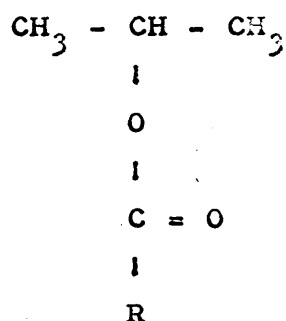
Por otro lado, la reactividad de los grupos funcionales en las macromoléculas es semejante a la que tienen cuando se encuentran unidos a moléculas de bajo peso molecular.

Si esto es así, es posible estudiar una reacción determinada que tiene lugar en un polímero, utilizando moléculas modelo de bajo peso molecular, las cuales facilitarán el estudio debido a su mayor facilidad de manejo.

Considerando la semejanza que existe entre la unidad estructural de cada uno de los homopolímeros obtenidos con los monómeros utilizados en nuestro estudio y la estructura del éster que puede obtenerse por reacción del alcohol isopropílico con el ácido que entra a formar parte del monómero vinílico correspondiente:



Homopolímero



Ester isopropílico

es posible pensar que al estudiar una propiedad determinada en función del tipo de radical R., que aparece en la estructura del homopolímero, los resultados que se obtengan serán semejantes a los que se conseguirían si se utilizara la serie de ésteres isopropílicos correspondientes.

Estas consideraciones nos han llevado a estudiar la influencia que puede tener el grupo R- en la energía de activación de la reacción de hidrólisis de los homopolímeros obtenidos con los monómeros utilizados por nosotros: poliacetato de vinilo, polipropionato de vinilo, poliiisobut...

vinilo, poliisopentanoato de vinilo, politrimetilacetato de vinilo, poliéster vinílico del ácido versático 911, polibenzoato de vinilo y polimonocloroacetato de vinilo. De esta forma se podrá obtener alguna información de como influye éste término en el fenómeno de estabilización.

En el estudio que hemos realizado se ha utilizado el éster isopropílico correspondiente en vez del homopolímero, debido a la dificultad que presentan los homopolímeros a disolverse en el disolvente utilizado para estudiar los copolímeros y que ya hemos indicado anteriormente.

Previamente, y puesto que el poliacetato de vinilo y el polipropionato de vinilo son solubles en la mezcla acetona-agua 85:15 en volumen, se ha determinado la energía de activación de la reacción de hidrólisis de estos dos homopolímeros tomando como base la k_0 inicial de hidrólisis, a fin de constatar la certeza que se tiene al utilizar este método de estudio por modelos.

El valor k_0 se ha determinado según se ha indicado anteriormente. Es decir, por extrapolación a conversión cero de los valores de k a diversos grados de hidrólisis.

PARTE EXPERIMENTAL

Polimerización del propionato de vinilo

En un reactor de 250 ml., que lleva un agitador, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno, se colocan 50 ml. de benceno purificado, 100 ml. de propionato de vinilo y 0,1 grs. de *L,L'*-azobisisobutironitrilo. El sistema de reacción se coloca en un baño de agua que se encuentra a 72°C a la vez que se pone en marcha la agitación y el paso de una débil corriente de nitrógeno.

Al cabo de dos horas la reacción de polimerización se dá por terminada. Se enfría el reactor y el polímero se aísla por precipitación en éter de petróleo y se seca en estufa a 60°C.

Síntesis del acetato de isopropilo

En un matraz que lleva refrigerante de reflujo se colocan 160 grs. de ácido acético glacial, 40 grs. de alcohol isopropílico y 2 grs. de ácido sulfúrico. La mezcla se calienta a reflujo durante 18 h. Seguidamente se enfría y se adiciona un volumen igual de agua saturada con cloruro sódico.

El éster bruto se separa por decantación y se lava con una solución de bicarbonato sódico. El producto final se

aisla por destilación, recogién dose la fracción que destila a 87-88°C. La pureza del producto se ha comprobado por cromatografía en fase gaseosa.

Síntesis del propionato de isopropilo

La síntesis de éste éster se ha realizado siguiendo el mismo proceso que se ha indicado para el acetato de isopropilo, utilizándose 296 grs. de ácido propiónico, 60 grs. de alcohol isopropílico y 3 grs. de ácido sulfúrico.

El producto aislado se destila a 111°C. y su pureza se ha comprobado por cromatografía en fase gaseosa.

Síntesis del isobutirato de isopropilo.

El proceso utilizado para obtener esta sustancia tiene una ligera modificación con respecto al utilizado anteriormente, ya que se ha adaptado un Dean-Stark al matraz de reacción para separar el agua que se forma en el proceso. Este agua se extrae del reactor con la ayuda de una sustancia que forma un aceótropo.

Para ello se ha hecho reaccionar 88 grs. de ácido isobutírico con 90 grs. de alcohol isopropílico, utilizando 9 grs. de ácido sulfúrico como catalizador y 100 ml. de benceno para formar el aceótropo.

La mezcla se hierve a reflujo durante 5 h. Seguidamente se enfría y se lava con una solución acuosa de bicarbonato

sódico para eliminar el ácido y el alcohol que no hayan reaccionado.

El éster se aísla por destilación, recogiendo el producto que destila a 119-120°C. La pureza del producto se ha determinado por cromatografía en fase gaseosa.

Síntesis del isopentanoato de isopropilo

Para obtener este producto se ha seguido el mismo proceso que se ha indicado para el caso anterior, habiéndose utilizado 102 grs. de ácido isopentanoico, 120 grs. del alcohol isopropílico, 15 grs. de ácido sulfúrico y 200 ml. de benceno. La mezcla se calienta hasta que se extrae una cantidad de agua equivalente. El producto obtenido se destila a 142-143°C. Su pureza se ha comprobado por cromatografía en fase gaseosa.

Síntesis del trimetilacetato de isopropilo

Este éster ha sido sintetizado siguiendo el mismo proceso que se ha utilizado para el isobutirato de isopropilo. En este caso se han hecho reaccionar 102 grs. de ácido trimetilacético, 90 grs. de alcohol isopropílico, 9 grs. de ácido sulfúrico y 150 ml. de benceno.

Este éster destila a 120-122°C. y su pureza se ha comprobado por cromatografía en fase gaseosa.

Síntesis del éster isopropílico del ácido versático 911.

Este éster se ha obtenido siguiendo el mismo proceso que se ha usado para el isobutirato de isopropilo, realizando la reacción durante el tiempo necesario para eliminar la cantidad de agua equivalente. Para ello se han hecho reaccionar 195 grs. de ácido versático 911, 90 grs. de alcohol isopropílico en presencia de 10 grs. de ácido sulfúrico y 150 ml. de benceno.

El producto se ha aislado por destilación a vacío recogiendo la fracción que pasa a 190-200°C.

Síntesis del benzoato de isopropilo.

Siguiendo el método que se indica en los casos anteriores, se ha hecho reaccionar 122 grs. de ácido benzoico y 120 grs. de alcohol isopropílico en presencia de 15 grs. de ácido sulfúrico y 200 ml. de benceno.

El producto se aísla por destilación a 212-213°C. y su pureza se ha comprobado por cromatografía en fase gaseosa.

Síntesis del monocloroacetato de isopropilo.

Este éster se ha obtenido siguiendo el mismo método que se ha utilizado en la obtención del isobutirato de isopropilo. En la reacción se han utilizado 94,5 grs. de ácido monocloroacético, 90 grs. de alcohol isopropílico, 9 grs. de ácido sulfúrico y 100 ml. de benceno.

El éster se ha aislado por destilación, recogién dose el producto que pasa entre 147-149°C.

Reacción de hidrólisis del polipropionato de vinilo y de los ésteres isopropílicos.

Como medio de hidrólisis se ha utilizado una solución de hidróxido sódico en una mezcla de acetona-agua 85:15 en volumen. Esta solución se obtiene mezclando una cantidad determinada de acetona con el volumen correspondiente de una solución acuosa de hidróxido sódico al 1%.

Un volumen medido de la solución anterior se coloca en un matraz de tres bocas con agitador y refrigerante de reflujo. El sistema se introduce en un baño de agua termostatizado a la temperatura deseada. Seguidamente se adiciona el polipropionato de vinilo o el éster isopropílico, disuelto en una pequeña cantidad de una mezcla de acetona-agua de igual composición que la que tiene la solución de hidróxido sódico.

El proceso de hidrólisis se sigue por valoración del contenido en hidróxido sódico con ácido clorhídrico 0,01 N a intervalos de tiempo determinados. Los resultados obtenidos se indican en las tablas LXXV a CIV.

T A B L A LXXV

Hidrólisis de polipropionato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 20°C.

Concentración inicial de éster; $5,40 \times 10^{-3}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,28 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	30	$2,08 \times 10^{-4}$	
2	40	$4,16 \times 10^{-4}$	
3	55	$6,24 \times 10^{-4}$	
4	70	$8,32 \times 10^{-4}$	
5	85	$14,56 \times 10^{-4}$	27
6	95	$18,72 \times 10^{-4}$	
7	105	$20,80 \times 10^{-4}$	38
8	120	$27,00 \times 10^{-4}$	50
9	135	$31,20 \times 10^{-4}$	
10	150	$35,36 \times 10^{-4}$	67
11	165	$38,48 \times 10^{-4}$	
12	180	$41,60 \times 10^{-4}$	77
13	195	$45,76 \times 10^{-4}$	

T A B L A LXXVI

Hidrólisis de polipropianato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 30°C.

Concentración inicial de éster; $7,4 \times 10^{-3}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,76 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$3,12 \times 10^{-4}$	
2	20	$5,20 \times 10^{-4}$	
3	30	$9,36 \times 10^{-4}$	12,6
4	35	$14,56 \times 10^{-4}$	
5	40	$17,68 \times 10^{-4}$	23,8
6	45	$22,88 \times 10^{-4}$	31,0
7	50	$27,00 \times 10^{-4}$	
8	55	$32,24 \times 10^{-4}$	
9	60	$34,32 \times 10^{-4}$	46,3
10	65	$37,44 \times 10^{-4}$	
11	70	$41,60 \times 10^{-4}$	
12	75	$45,76 \times 10^{-4}$	
13	85	$47,64 \times 10^{-4}$	

T A B L A LXXVII

Hidrólisis de polipropionato de vinilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 40°C.
 Concentración inicial de éster; $5,40 \times 10^{-3}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,86 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.	Conversión, %
1	10	$2,08 \times 10^{-4}$	
2	20	$14,56 \times 10^{-4}$	25
3	25	$22,88 \times 10^{-4}$	42
4	28	$26,00 \times 10^{-4}$	48
5	31	$30,60 \times 10^{-4}$	55
6	34	$33,28 \times 10^{-4}$	
7	37	$36,40 \times 10^{-4}$	
8	40	$37,44 \times 10^{-4}$	69
9	45	$40,56 \times 10^{-4}$	
10	50	$43,68 \times 10^{-4}$	

T A B L A LXXVIII

Hidrólisis del acetato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 20°C.
 Concentración inicial de éster; $1,98 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,96 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestras	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	5	$2,04 \times 10^{-4}$
2	10	$4,12 \times 10^{-4}$
3	15	$6,24 \times 10^{-4}$
4	25	$10,40 \times 10^{-4}$
5	35	$14,50 \times 10^{-4}$
6	45	$17,60 \times 10^{-4}$
7	60	$22,80 \times 10^{-4}$
8	75	$26,00 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXIX

Hidrólisis del acetato de isopropilo en el sistema
acetona-agua 85:15 a 30°C.
Concentración inicial de éster; $1,97 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,9 \times 10^{-3}$
moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	3	$1,01 \times 10^{-4}$
2	6	$3,03 \times 10^{-4}$
3	9	$7,07 \times 10^{-4}$
4	12	$8,08 \times 10^{-4}$
5	15	$10,10 \times 10^{-4}$
6	20	$15,15 \times 10^{-4}$
7	25	$19,19 \times 10^{-4}$
8	30	$22,22 \times 10^{-4}$
9	35	$25,25 \times 10^{-4}$
10	40	$27,27 \times 10^{-4}$
11	50	$33,33 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXX

Hidrólisis del acetato de isopropilo en el sistema
 acetona-agua 85:15 a 40°C.
 Concentración inicial de éster; $1,93 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,86 \times 10^{-3}$
 moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	2	$4,04 \times 10^{-4}$
2	4	$8,08 \times 10^{-4}$
3	6	$10,10 \times 10^{-4}$
4	8	$13,13 \times 10^{-4}$
5	10	$16,16 \times 10^{-4}$
6	12	$18,18 \times 10^{-4}$
7	14	$20,20 \times 10^{-4}$
8	16	$23,23 \times 10^{-4}$
9	18	$25,25 \times 10^{-4}$
10	20	$27,27 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXI

Hidrólisis del acetato de isopropilo en el sistema
acetona-agua 85:15 a 50°C.
Concentración inicial de éster; $2,22 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,4 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	2	$6,00 \times 10^{-4}$
2	4	$13,00 \times 10^{-4}$
3	6	$18,00 \times 10^{-4}$
4	9	$24,00 \times 10^{-4}$
5	11	$29,00 \times 10^{-4}$
6	16	$34,00 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXII

Hidrólisis del propionato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 20°C.

Concentración inicial de éster; $1,77 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,86 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	10	$1,04 \times 10^{-4}$
2	20	$3,12 \times 10^{-4}$
3	30	$5,20 \times 10^{-4}$
4	45	$7,28 \times 10^{-4}$
5	60	$9,36 \times 10^{-4}$
6	80	$13,52 \times 10^{-4}$
7	100	$18,72 \times 10^{-4}$
8	130	$27,80 \times 10^{-4}$
9	160	

T A B L A LXXXIII

Hidrólisis del propionato de isopropilo en el sistema
acetona-agua 85:15 a 30°C.

Concentración inicial de éster; $1,74 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,12 \times 10^{-3}$
moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	5	$2,02 \times 10^{-4}$
2	10	$4,04 \times 10^{-4}$
3	15	$5,05 \times 10^{-4}$
4	20	$6,06 \times 10^{-4}$
5	30	$9,09 \times 10^{-4}$
6	40	$15,15 \times 10^{-4}$
7	50	$17,17 \times 10^{-4}$
8	65	$22,22 \times 10^{-4}$
9	80	$26,26 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXIV

Hidrólisis del propionato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 40°C.
 Concentración inicial de éster; $1,74 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,36 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	2	$2,02 \times 10^{-4}$
2	4	$3,03 \times 10^{-4}$
3	7	$6,06 \times 10^{-4}$
4	10	$7,07 \times 10^{-4}$
5	13	$9,09 \times 10^{-4}$
6	16	$10,10 \times 10^{-4}$
7	19	$12,12 \times 10^{-4}$
8	22	$13,13 \times 10^{-4}$
9	25	$14,14 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXV

Hidrólisis del propionato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 50°C.
 Concentración inicial de éster; $1,75 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,6 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Éster hidrolizado, moles/l.
1	2	$3,0 \times 10^{-4}$
2	4	$5,0 \times 10^{-4}$
3	6	$8,0 \times 10^{-4}$
4	8	$10,0 \times 10^{-4}$
5	10	$13,0 \times 10^{-4}$
6	12	$15,0 \times 10^{-4}$
7	14	$18,0 \times 10^{-4}$
8	16	$19,0 \times 10^{-4}$
9	18	$20,0 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXVI

Hidrólisis de isobutirato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 30°C.
 Concentración inicial de éster; $1,71 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,86 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$1,1 \times 10^{-4}$
2	30	$2,2 \times 10^{-4}$
3	65	$5,5 \times 10^{-4}$
4	100	$7,7 \times 10^{-4}$
5	135	$9,9 \times 10^{-4}$
6	180	$13,2 \times 10^{-4}$
7	240	$15,4 \times 10^{-4}$
8	285	$19,8 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXVII

Hidrólisis de isobutirato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 40°C.
 Concentración inicial de éster; $1,58 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,6 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$1,1 \times 10^{-4}$
2	30	$5,5 \times 10^{-4}$
3	45	$6,6 \times 10^{-4}$
4	70	$8,8 \times 10^{-4}$
5	100	$12,1 \times 10^{-4}$
6	130	$14,3 \times 10^{-4}$
7	165	$18,7 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXVIII

Hidrólisis de isobutirato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 50°C.
 Concentración inicial de éster; $1,55 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,0 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	10	$3,0 \times 10^{-4}$
2	25	$5,0 \times 10^{-4}$
3	40	$7,0 \times 10^{-4}$
4	55	$14,0 \times 10^{-4}$
5	70	$14,0 \times 10^{-4}$
6	85	$15,0 \times 10^{-4}$
7	115	$20,0 \times 10^{-4}$

T A B L A LXXXIX

Hidrólisis de isobutirato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 55°C.
 Concentración inicial de éster; $1,56 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,3 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	5	$3,0 \times 10^{-4}$
2	10	$5,0 \times 10^{-4}$
3	20	$9,0 \times 10^{-4}$
4	30	$12,0 \times 10^{-4}$
5	40	$14,0 \times 10^{-4}$
6	50	$16,0 \times 10^{-4}$
7	60	$21,0 \times 10^{-4}$

T A B L A X C

Hidrólisis del isopentanonato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 30°C.
 Concentración inicial de éster; $2,67 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $5,25 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutas	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$1,01 \times 10^{-4}$
2	45	$5,05 \times 10^{-4}$
3	75	$6,06 \times 10^{-4}$
4	105	$9,09 \times 10^{-4}$
5	135	$10,10 \times 10^{-4}$
6	195	$15,15 \times 10^{-4}$
7	255	$20,20 \times 10^{-4}$
8	315	$22,22 \times 10^{-4}$

T A B L A XCI

Hidrólisis del isopentanoato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 40°C.

Concentración inicial de éster; $2,66 \times 10^{-3}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $4,84 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$1,01 \times 10^{-4}$
2	35	$4,04, \times 10^{-4}$
3	55	$7,07 \times 10^{-4}$
4	75	$10,10 \times 10^{-4}$
5	95	$13,13 \times 10^{-4}$
6	115	$18,18 \times 10^{-4}$

T A B L A X C I I

Hidrólisis del isopentanoato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 50°C.
Concentración inicial de éster; $2,70 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $5,25 \times 10^{-2}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	10	$2,0 \times 10^{-4}$
2	20	$4,0 \times 10^{-4}$
3	30	$7,0 \times 10^{-4}$
4	40	$9,0 \times 10^{-4}$
5	50	$10,0 \times 10^{-4}$
6	60	$12,0 \times 10^{-4}$
7	70	$14,0 \times 10^{-4}$
8	80	$16,0 \times 10^{-4}$
9	90	$18,0 \times 10^{-4}$
10	100	$19,0 \times 10^{-4}$

T A B L A XCI

Hidrólisis de isopentanoato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 55°C.

Concentración inicial de éster; $2,62 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $5,0 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	5	$2,0 \times 10^{-4}$
2	10	$3,0 \times 10^{-4}$
3	15	$6,0 \times 10^{-4}$
4	20	$7,0 \times 10^{-4}$
5	30	$10,0 \times 10^{-4}$
6	40	$14,0 \times 10^{-4}$
7	50	$17,0 \times 10^{-4}$
8	60	$19,0 \times 10^{-4}$
9	70	$22,0 \times 10^{-4}$

T A B L A XCIV

Hidrólisis del trimetilacetato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 30°C.
 Concentración inicial de éster; $2,85 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,37 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$1,01 \times 10^{-4}$
2	45	$2,02 \times 10^{-4}$
3	75	$4,04 \times 10^{-4}$
4	105	$5,05 \times 10^{-4}$
5	135	$6,06 \times 10^{-4}$
6	195	$10,10 \times 10^{-4}$
7	255	$11,11 \times 10^{-4}$

T A B L A XCV

Hidrólisis de trimetilacetato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 40°C.

Concentración inicial de éster; $2,62 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,27 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$1,01 \times 10^{-4}$
2	35	$3,02 \times 10^{-4}$
3	60	$5,05 \times 10^{-4}$
4	90	$6,06 \times 10^{-4}$
5	120	$7,06 \times 10^{-4}$
6	165	$8,06 \times 10^{-4}$
7	225	$9,06 \times 10^{-4}$

T A B L A XCVI

Hidrólisis del trimetilacetato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 50°C.

Concentración inicial de éster; $2,62 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico, $7,0 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	10	$2,0 \times 10^{-4}$
2	25	$3,0 \times 10^{-4}$
3	40	$5,0 \times 10^{-4}$
4	55	$8,0 \times 10^{-4}$
5	70	$10,0 \times 10^{-4}$
6	85	$12,0 \times 10^{-4}$
7	105	$14,0 \times 10^{-4}$
8	130	$18,0 \times 10^{-4}$
9	185	$21,0 \times 10^{-4}$
10	215	$22,0 \times 10^{-4}$

T A B L A XCVII

Hidrólisis del trimetilacetato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 55°C.

Concentración inicial de éster; $2,65 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,9 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	10	$3,0 \times 10^{-4}$
2	20	$7,0 \times 10^{-4}$
3	30	$9,0 \times 10^{-4}$
4	45	$12,0 \times 10^{-4}$
5	60	$13,0 \times 10^{-4}$
6	75	$15,0 \times 10^{-4}$
7	90	$16,0 \times 10^{-4}$

T A B L A XCVIII

Hidrólisis del éster isopropílico del ácido versático 911
 en el sistema acetona-agua 85:15 a 45°C.
 Concentración inicial de éster; $7,88 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,15 \times 10^{-3}$
 moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	30	$3,3 \times 10^{-4}$
2	60	$5,5 \times 10^{-4}$
3	120	$11,0 \times 10^{-4}$
4	180	$14,0 \times 10^{-4}$
5	360	$18,0 \times 10^{-4}$
6	735	$24,0 \times 10^{-4}$

T A B L A I C

Hidrólisis del éster isopropílico del ácido versático 911
 en el sistema acetona-agua 85:15 a 50°C.
 Concentración inicial de éster; $7,88 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,05 \times 10^{-3}$
 moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	30	$3,3 \times 10^{-4}$
2	60	$5,5 \times 10^{-4}$
3	120	$7,7 \times 10^{-4}$
4	180	$11,0 \times 10^{-4}$
5	240	$13,1 \times 10^{-4}$
6	300	$16,5 \times 10^{-4}$

T A B L A C

Hidrólisis del éster isopropílico del ácido versático 911 en el sistema acetona-agua 85:15 a 55°C.
Concentración inicial de éster; $8,07 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $7,37 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	30	$4,4 \times 10^{-4}$
2	90	$11,0 \times 10^{-4}$
3	150	$15,4 \times 10^{-4}$
4	210	$18,7 \times 10^{-4}$
5	270	$24,2 \times 10^{-4}$
6	390	$30,8 \times 10^{-4}$

T A B L A C I

Hidrólisis del benzoato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 30°C.

Concentración inicial de éster; $1,46 \times 10^{-2}$ moles/l.

Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,66 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	15	$2,02 \times 10^{-4}$
2	30	$3,03 \times 10^{-4}$
3	45	$4,04 \times 10^{-4}$
4	75	$5,05 \times 10^{-4}$
5	105	$8,08 \times 10^{-4}$
6	135	$10,10 \times 10^{-4}$
7	165	$13,13 \times 10^{-4}$
8	195	$15,15 \times 10^{-4}$

T A B L A CII

Hidrólisis del benzoato de isopropilo en el sistema
acetona-agua 85:15 a 40°C.
Concentración inicial de éster; $1,47 \times 10^{-2}$ moles/l.
Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,56 \times 10^{-3}$
moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	10	$1,01 \times 10^{-4}$
2	20	$3,03 \times 10^{-4}$
3	30	$4,04 \times 10^{-4}$
4	45	$6,06 \times 10^{-4}$
5	60	$10,10 \times 10^{-4}$
6	75	$13,13 \times 10^{-4}$
7	90	$15,15 \times 10^{-4}$
8	115	$16,16 \times 10^{-4}$

T A B L A CIII

Hidrólisis del benzoato de isopropilo en el sistema
 acetona-agua 85:15 a 50°C.
 Concentración inicial de éster; $1,49 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,4 \times 10^{-3}$
 moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	5	$2,0 \times 10^{-4}$
2	10	$3,0 \times 10^{-4}$
3	20	$5,0 \times 10^{-4}$
4	30	$9,0 \times 10^{-4}$
5	40	$12,0 \times 10^{-4}$
6	50	$14,0 \times 10^{-4}$
7	60	$18,0 \times 10^{-4}$
8	70	$20,0 \times 10^{-4}$
9	80	$22,0 \times 10^{-4}$
10	90	$25,0 \times 10^{-4}$
11	100	$26,0 \times 10^{-4}$

T A B L A C I V

Hidrólisis del benzoato de isopropilo en el sistema acetona-agua 85:15 a 55°C.
 Concentración inicial de éster; $1,41 \times 10^{-2}$ moles/l.
 Concentración inicial de hidróxido sódico; $6,0 \times 10^{-3}$ moles/l.

Muestra	Tiempo minutos	Ester hidrolizado, moles/l.
1	5	$3,0 \times 10^{-4}$
2	10	$6,0 \times 10^{-4}$
3	15	$8,0 \times 10^{-4}$
4	20	$10,0 \times 10^{-4}$
5	25	$12,0 \times 10^{-4}$
6	30	$15,0 \times 10^{-4}$
7	35	$16,0 \times 10^{-4}$

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla CV se indican los valores de las constantes k_0 del proceso de hidrólisis al azar en el poliacetato de vinilo, obtenidos por extrapolación a conversión cero de los valores de k que se indican en la fig. 8.

La fig. 26 muestra las curvas de hidrólisis del polipropionato de vinilo realizadas a varias temperaturas (20, 30 y 40°C.) utilizando como disolvente la mezcla de acetona-agua 85:15. La forma de éstas curvas indica que también aparece el fenómeno de autoaceleración en la hidrólisis de éste polímero.

Por diferenciación y aplicando la ecuación

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) (b-x)$$

indicada anteriormente, se obtienen los valores de k a diferentes grados de conversión.

Los valores obtenidos se indican en la tabla CVI y se han representado en la fig. 27 frente al grado de conversión. Por extrapolación a conversión cero de estas representaciones se ha calculado el valor de k_0 o constante del proceso de hidrólisis al azar en el polipropionato de vinilo. Estos valores se indican en la tabla CVII.

En las figs. 28 y 29 se muestran las curvas de hidrólisis de los diversos ésteres isopropílicos estudiados. La curva

T A B L A CV

Valores de k_0 en la hidrólisis de poliacetato de vinilo a diferentes temperaturas.

Temperaturas °C.	k_0 l. moles ⁻¹ seg. ⁻¹
20	$4,7 \times 10^{-3}$
25	$8,0 \times 10^{-3}$
30	$10,0 \times 10^{-3}$
40	$20,0 \times 10^{-3}$

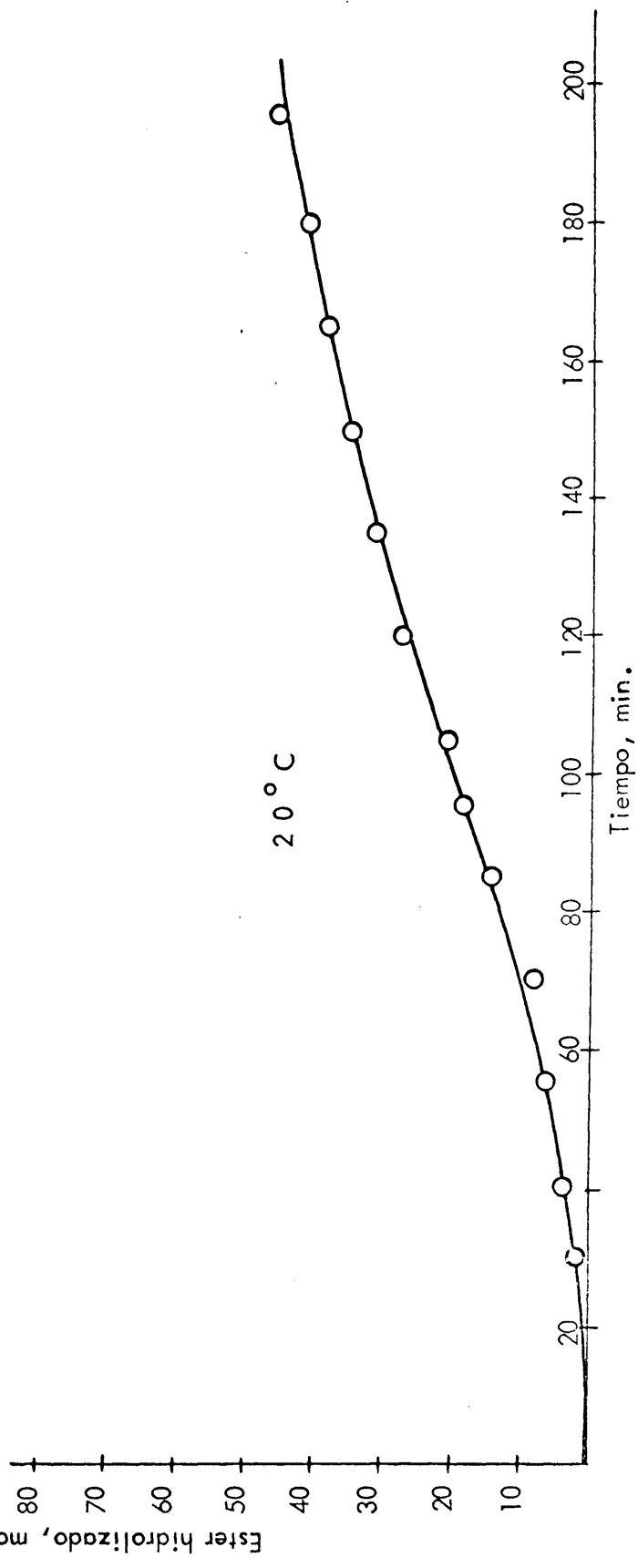
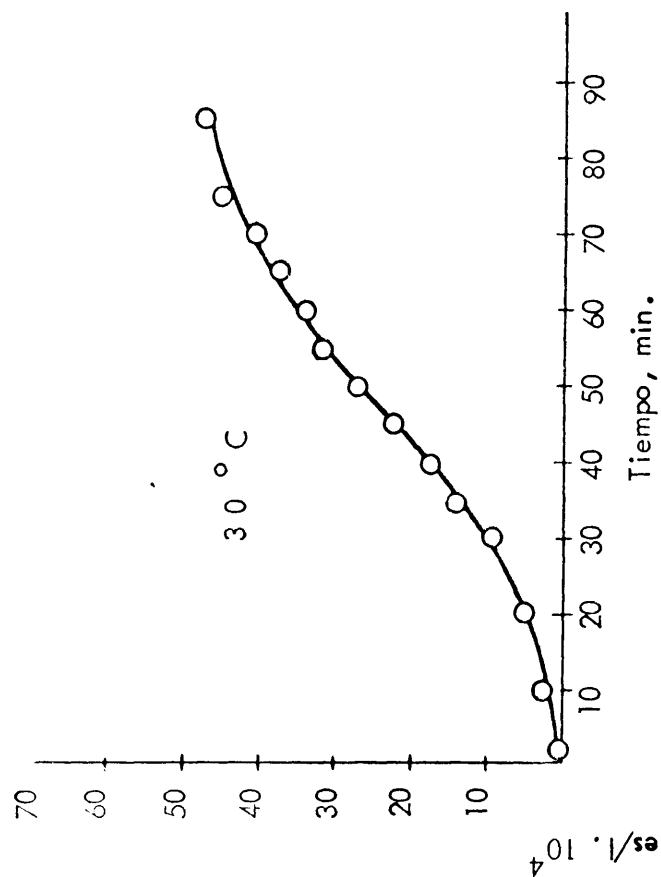
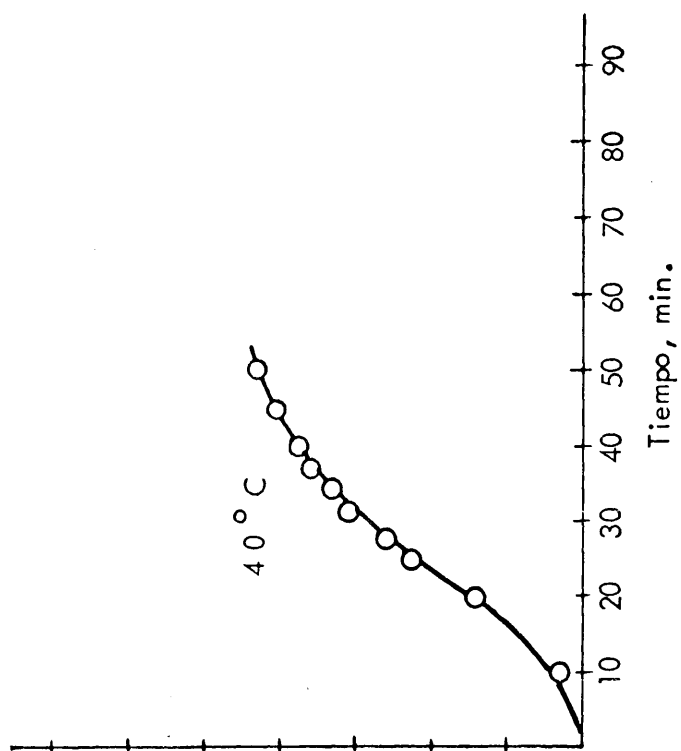


FIG. 26.- Hidrólisis de polipropionato de vinilo a varias temperaturas.

T A B L A C V I

Valores de k en función de la conversión en la hidrólisis de polipropionato de vinilo.

Temperatura °C.	Conversión, %	k, l. moles ⁻¹ seg. ⁻¹
20	9	0,91 x 10 ⁻²
	27	2,45 x 10 ⁻²
	38	3,45 x 10 ⁻²
	50	4,16 x 10 ⁻²
	67	6,10 x 10 ⁻²
30	13	2,60 x 10 ⁻²
	24	5,66 x 10 ⁻²
	31	6,33 x 10 ⁻²
	46	8,43 x 10 ⁻²
	63	12,66 x 10 ⁻²
40	25	10,83 x 10 ⁻²
	42	17,00 x 10 ⁻²
	48	19,26 x 10 ⁻²
	55	21,15 x 10 ⁻²
	69	25,00 x 10 ⁻²

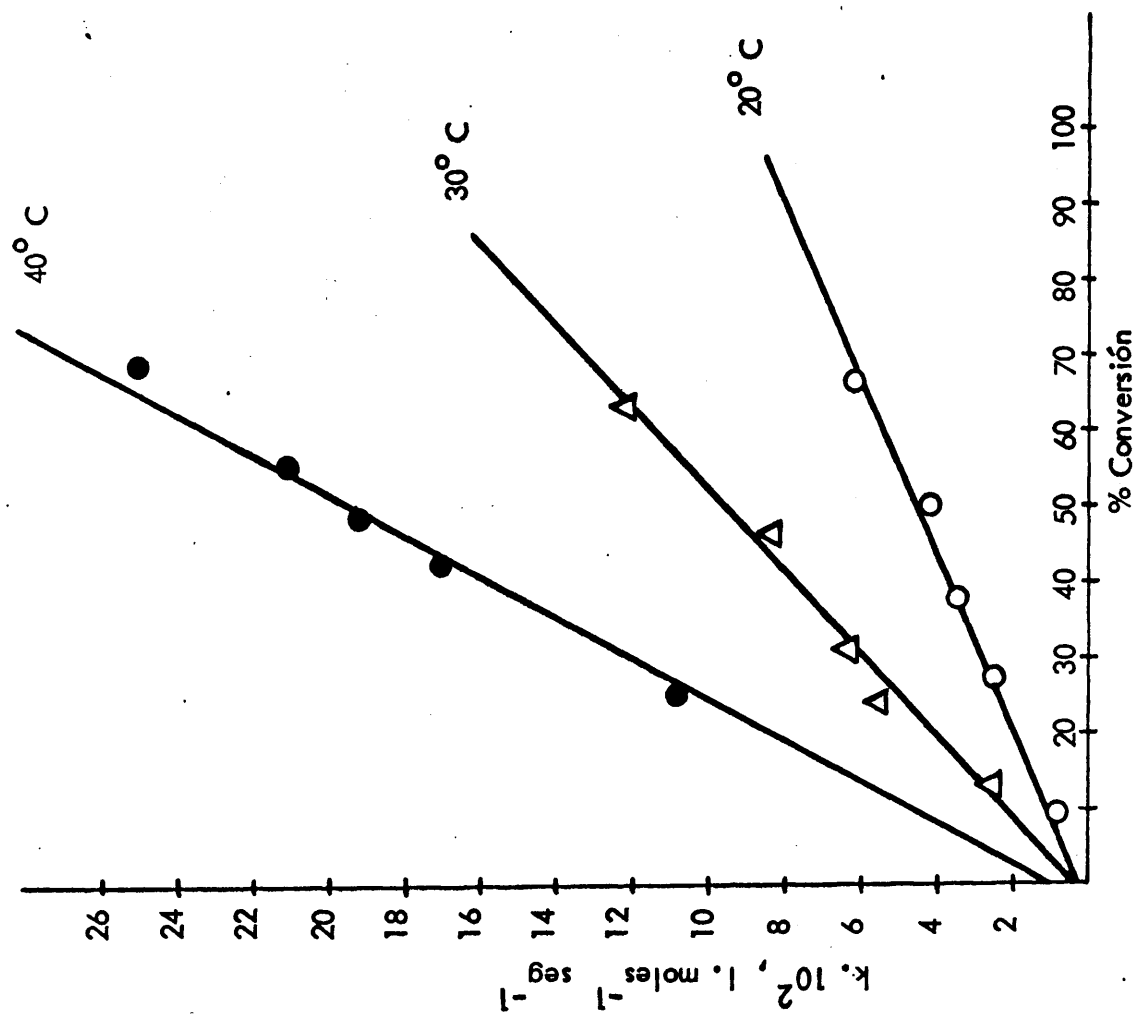


FIG. 27.- Variación de k con el grado de conversión y con la temperatura en la hidrólisis de polipropionato de vinilo.

T A B L A CVII

Valores de k_o en la hidrólisis de polipropionato de vinilo a diferentes temperaturas.

Temperatura °C.	k_o l. moles ⁻¹ seg. ⁻¹
20	$2,33 \times 10^{-3}$
30	$5,00 \times 10^{-3}$
40	$10,70 \times 10^{-3}$

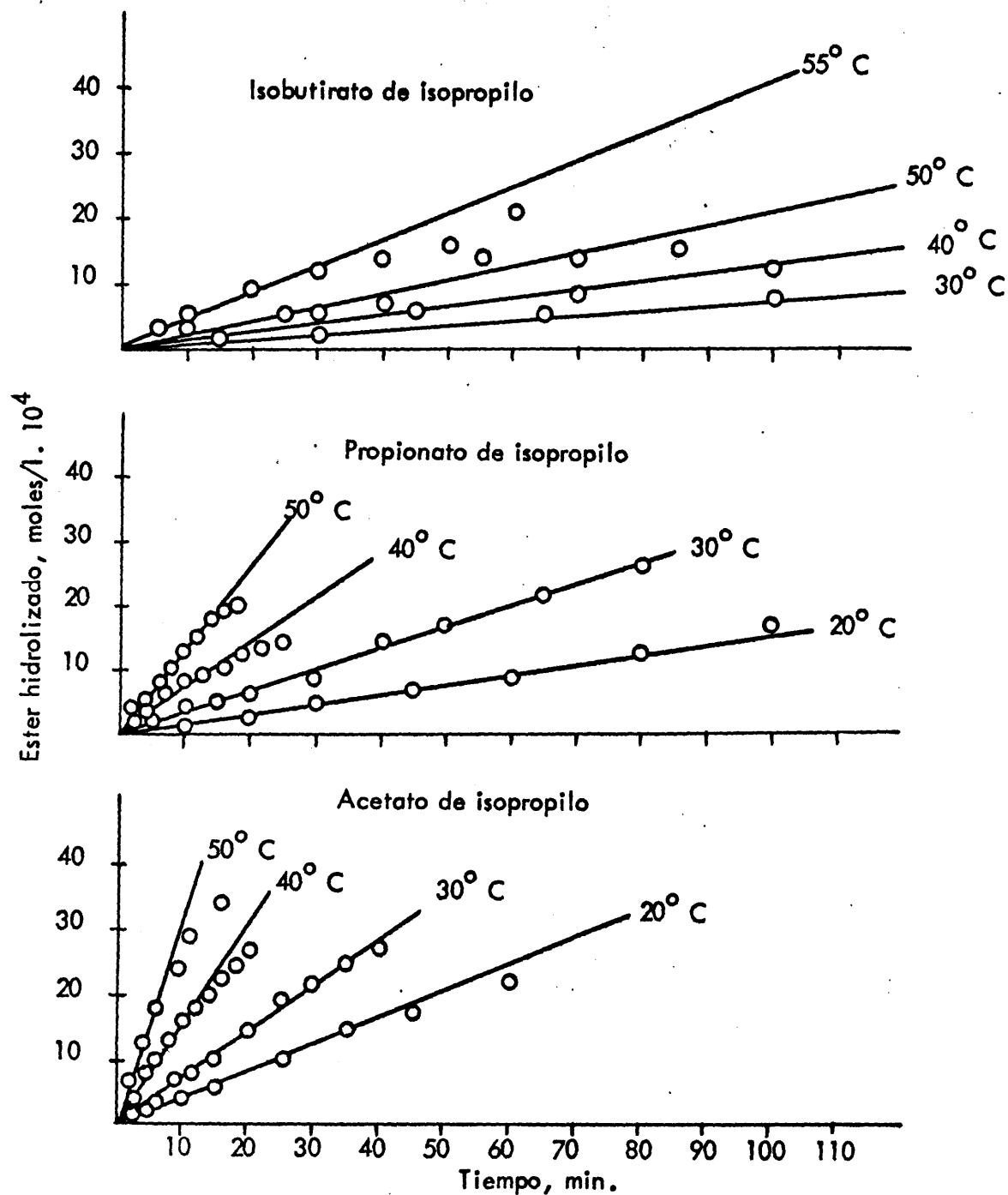


FIG. 28.- Hidrólisis de ésteres isopropílicos a varias temperaturas.

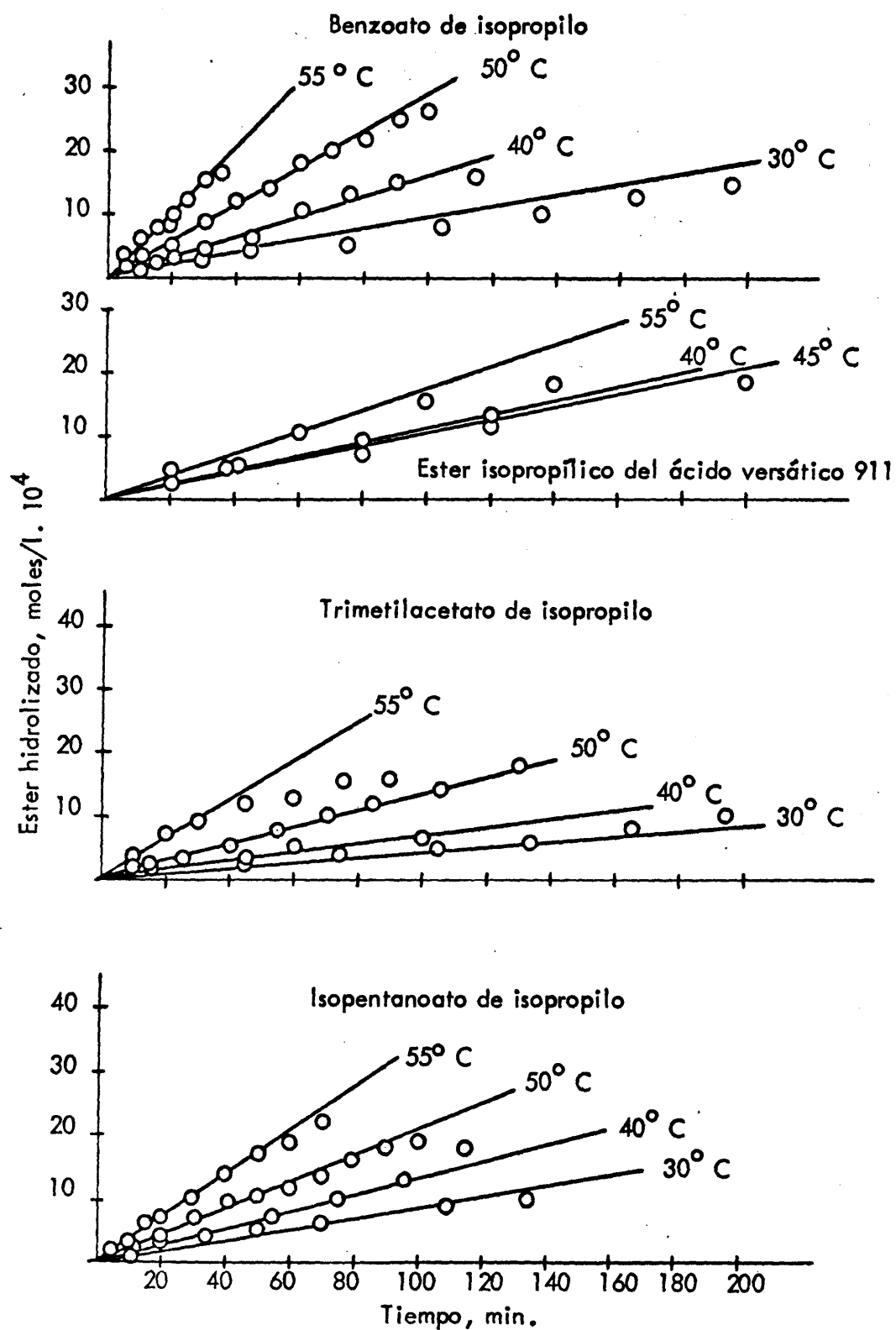


FIG. 29.- Hidrólisis de ésteres isopropílicos a varias temperaturas.

de hidrólisis del monocloroacetato de isopropilo no aparece debido a que éste ester se hidroliza muy rápidamente y la reacción no se puede controlar en las condiciones utilizadas por nosotros.

Todas las reacciones se han llevado hasta un grado de conversión muy bajo a fin de poder considerar constantes los valores de las concentraciones de éster y de hidróxido sódico. La constante de hidrólisis se ha calculado haciendo la velocidad de hidrólisis, igual a la pendiente de la recta que se puede trazar en cada caso y aplicando la ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = k.a.b$$

Los valores de k obtenidos se indican en la Tabla CVIII.

La energía de activación de las reacciones de hidrólisis se ha calculado teniendo en cuenta la expresión de - Arrhenius

$$k = A_0 \cdot e^{-E_a/RT}$$

dondo k es la constante de la reacción a una temperatura determinada, A_0 el factor de frecuencia, E_a la energía de activación, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Tomando logaritmos se llega a la ecuación:

$$\ln k = \ln A_0 - E_a/RT$$

y pasando a logaritmos decimales:

$$\log k = \log A_0 - \frac{E_a}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T}$$

Representando los valores de $\log k$ frente a $1/T$ obtenidos en las reacciones realizadas a diferentes temperaturas, se calcula los valores de la energía de activación E_a .

En las figs. 30 y 31 se representa los valores de $\log k$ frente a $1/T$ en las reacciones de hidrólisis realizadas. Los valores de E_a obtenidos para cada una de las reacciones se indican en la tabla CIX.

De la comparación de las energías de activación del proceso de hidrólisis al azar en el poliacetato de vinilo y en el polipropionato de vinilo se ve que prácticamente tienen el mismo valor. Este resultado ha sido encontrado también por Slika (32) utilizando otro medio de hidrólisis.

Por otro lado, es importante advertir que la energía de activación del proceso de hidrólisis al azar de estos dos polímeros es la misma que aparece en la hidrólisis del acetato y propionato de isopropilo.

El resultado anterior permite considerar que éste método de estudio que utiliza moléculas modelo es adecuado no solamente para realizar el estudio comparativo, que nos proponíamos, sino que ampliando estos resultados obtenidos a los otros homopolímeros podemos tomar como energía de activación de cada uno de ellos el valor que obtengamos en la hidrólisis del éster isopropílico correspondiente.

T A B L A CVIII

Valores de k en función de la temperatura en la reacción de hidrólisis de diversos ésteres de alcohol isopropílico.

Ester	Temperatura		k, l. moles ⁻¹ seg. ⁻¹
	°C		
Acetato de iso- propilo	20	4,83 x 10 ⁻³	
	30	9,83 x 10 ⁻³	
	40	21,33 x 10 ⁻³	
	50	35,00 x 10 ⁻³	
Propionato de iso propilo	20	2,33 x 10 ⁻³	
	30	4,83 x 10 ⁻³	
	40	10,50 x 10 ⁻³	
	50	18,00 x 10 ⁻³	
Isobutirato de isopropilo	30	1,00 x 10 ⁻³	
	40	1,87 x 10 ⁻³	
	50	3,00 x 10 ⁻³	
	55	6,70 x 10 ⁻³	
Isopentanoato de isopropilo	30	1,00 x 10 ⁻³	
	40	1,60 x 10 ⁻³	
	50	2,30 x 10 ⁻³	
	55	4,20 x 10 ⁻³	
Trimetilacetato de isopropilo	30	0,39 x 10 ⁻³	
	40	0,79 x 10 ⁻³	
	50	1,28 x 10 ⁻³	
	55	1,90 x 10 ⁻³	
Ester isopropílico del ácido versático 911	45	2,15 x 10 ⁻⁴	
	50	2,60 x 10 ⁻⁴	
	55	3,73 x 10 ⁻⁴	
Benzoato de iso- propilo	30	1,40 x 10 ⁻³	
	40	2,30 x 10 ⁻³	
	50	5,10 x 10 ⁻³	
	55	9,80 x 10 ⁻³	

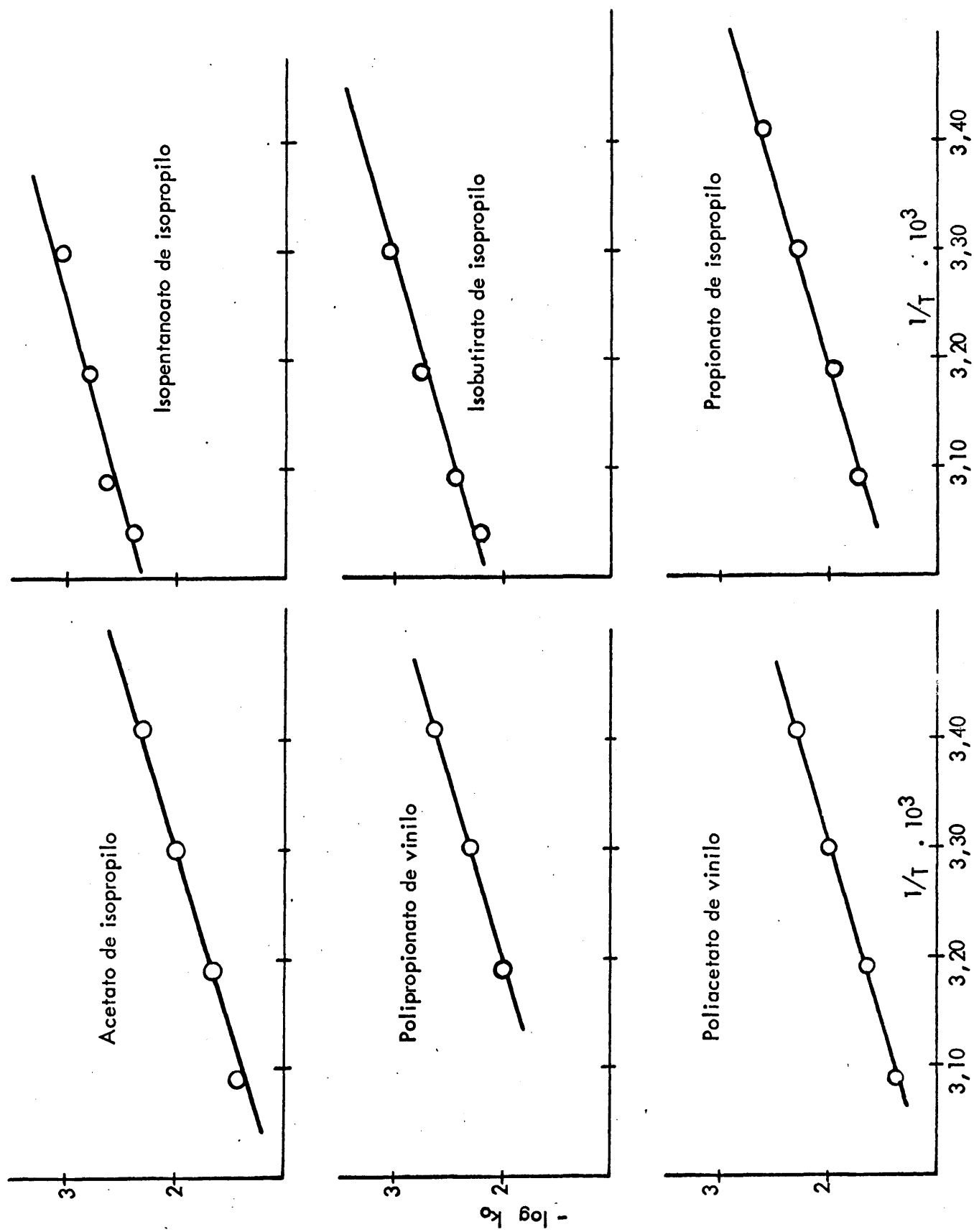
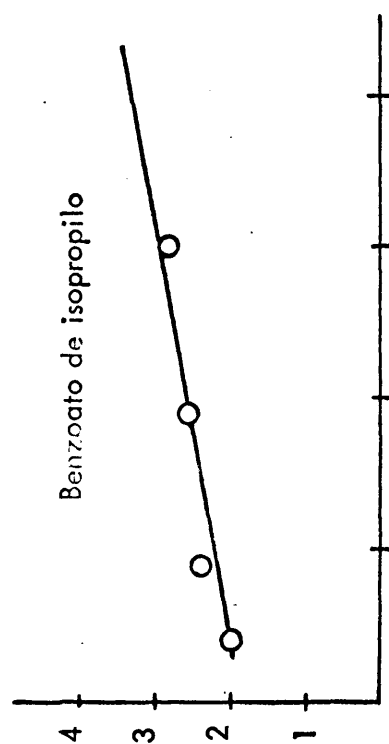


FIG. 30.- Energías de activación en hidrólisis alcalina de ésteres.



Ester isopropílico del ácido versático 911

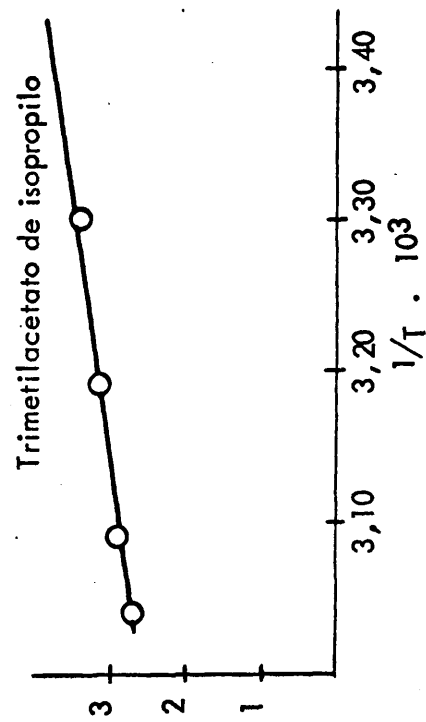
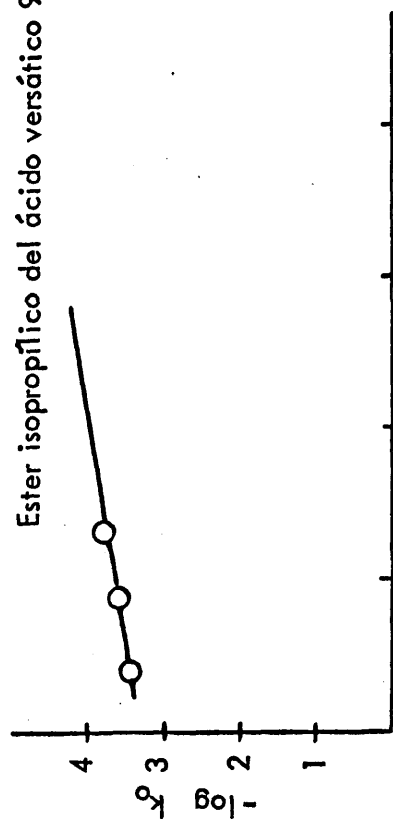


FIG. 31.- Energías de activación en hidrólisis alcalina de ésteres.

T A B L A C I X

Energía de activación de la reacción de hidrólisis.

Producto	E_a k.cal./mol.
Poliacetato de vinilo	13,6
Polipropionato de vinilo	13,8
Acetato de isopropilo	13,6
Propionato de isopropilo	13,6
Isobutirato de isopropilo	13,6
Isopentanoato de isopropilo	13,2
Trimetilacetato de isopropilo	13,3
Ester isopropílico del ácido versático 911	13,1
Benzoato de isopropilo	16,1

Por otro lado, los valores de esta energía de activación en la hidrólisis de todos los alquilacetatos de isopropilo es del mismo orden de magnitud.

Como la constante de velocidad de una reacción es función de un término energético y de otro representado por el factor de frecuencia, y puesto que el factor energético se conserva constante, puede deducirse que el factor que determina la mayor o menor estabilidad hidrolítica de estos ésteres isopropílicos, y por lo tanto, la de los polímeros correspondientes, es el representado por el factor de frecuencia. De esto mismo, se puede considerar que la estabilidad que aporta cada comonomero frente a la reacción de hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con otros ésteres vinílicos procede únicamente del factor de frecuencia que aparece en cada caso.

La energía de activación E_a del benzoato de isopropilo es algo superior a la que tienen los alquilésteres.. Esto puede atribuirse al efecto resonante que aparece en este caso y que estabiliza la molécula del éster por lo que la reacción de hidrólisis será energéticamente más difícil. En este caso la estabilización de las moléculas de éster se debe a un factor energético y a otro representado por el factor de frecuencia.

C O N C L U S I O N E S

1). En los estudios realizados sobre el proceso de hidrólisis alcalina del poliacetato de vinilo, hemos encontrado que cuando se utiliza como disolvente el sistema acetona-agua 85:15 en volumen, la hidrólisis al azar y el fenómeno de autoaceleración, no dependen del peso molecular del polímero.

2). Cuando se utilizan mezclas de acetona-agua con composición variable como disolvente en la hidrólisis alcalina del poliacetato de vinilo, el proceso de hidrólisis al azar es independiente de la composición de la mezcla acetona-agua. Sin embargo, el fenómeno de autoaceleración aumenta a medida que se incrementa el contenido en acetona.

Cuando utilizamos una composición constante de la mezcla acetona-agua el fenómeno de autoaceleración se hace mayor al aumentar la temperatura y permanece invariable al cambiar la concentración total de hidróxido sódico en el medio de reacción. Estos resultados nos han permitido proponer un mecanismo que explica la aparición del fenómeno de autoaceleración por la formación de puentes de hidrógeno internos entre los grupos hidroxilos que aparecen en la estructura polimérica y los grupos acetato contiguos.

- 3). Se han determinado las relaciones de reactividad que aparecen en la copolimerización de acetato de vinilo con isobutirato de vinilo e isopentanoato de vinilo, aplicando la espectrografía de resonancia magnético nuclear para determinar la composición de los copolímeros. Los resultados obtenidos en ambos casos han sido; $r_1 = 1$ y $r_2 = 1$.
- 4). El comportamiento frente a la reacción de hidrólisis alcalina de los copolímeros de acetato de vinilo con propionato de vinilo, isobutirato de vinilo, isopentanoato de vinilo, trimetilacetato de vinilo, éster vinílico del ácido versático 911, benzoato de vinilo y monocloroacetato de vinilo, depende de la estructura del comonomero utilizado en cada caso, encontrándose que todos los copolímeros son más estables que el poliacetato de vinilo excepto los que se obtienen con monocloroacetato de vinilo. El grado de estabilización alcanzado depende del efecto de pantalla proporcionado por los sustituyentes en \mathcal{L} en la molécula del comonomero y de los efectos eléctricos dependientes de estos sustituyentes.
- 5). El efecto proporcionado por cada comonomero copolimerizado con acetato de vinilo depende de la composición del copolímero. En los copolímeros con un monómero de mayor estabilidad la reacción de hidrólisis se realiza más difícilmente a medida que se eleva el contenido en comonomero. Por el contrario, en los copolímeros con monocloroacetato de vinilo la estabilidad hidrolítica disminuye al aumentar el contenido

en este comonómero. Estos resultados concuerdan con la interpretación de la conclusión anterior.

6). El mecanismo de hidrólisis de los copolímeros de acetato de vinilo con trimetilacetato de vinilo y con el éster vinílico del ácido versático 911 no es dirigido. Es decir, una vez iniciada la reacción de hidrólisis, ésta no se propaga de manera continua a las unidades de éster más próximas sino que se realiza en grupos aislados, por lo que tampoco hace acto de presencia el fenómeno de autoaceleración.

7). Las energías de activación de la reacción de hidrólisis del poliacetato de vinilo y del propionato de vinilo tienen valores del mismo orden de magnitud, por lo que en este caso la estructura del polímero no afecta al valor de las mismas.

8). Las energías de activación de la reacción de hidrólisis de los ésteres obtenidos por reacción del alcohol isopropílico con ácido acético, propiónico, isobutírico, isopentanoico, trimetilacético, versático 911, son del mismo orden de magnitud. Este hecho, indica que la estructura del radical unido al grupo éster no influye en el término energético de la reacción.

9). Las energías de activación de la reacción de hidrólisis del poliacetato de vinilo y polipropionato de vinilo tienen el mismo valor que las del acetato y propionato de isopro-

pilo. Esto nos permite considerar que es posible estudiar algunos aspectos de la reacción de hidrólisis alcalina en homopolímeros utilizando moléculas modelo con estructura más simple.

Los resultados obtenidos nos permiten proponer como energías de activación de la reacción de hidrólisis de los diversos homopolímeros considerados en este estudio, los valores que se han obtenido para los ésteres isopropílicos correspondientes.

10). El grado de estabilización que aparece en cada uno de los copolímeros de acetato de vinilo con un alquilacetato de vinilo depende únicamente del factor de frecuencia que aparece en cada caso. En los copolímeros con benzoato de vinilo también tiene influencia el factor energético.

11). Los resultados expuestos en esta memoria ponen de manifiesto la posibilidad de modificar el poliacetato de vinilo por copolimerización con otros ésteres vinílicos, obteniéndose estructuras más estables frente a la reacción de hidrólisis alcalina, lo cual puede contribuir a una mejor utilización de este producto, que en la actualidad tiene una gran importancia en los campos de adhesivos y pinturas.

B I B L I O G R A F I A

- (1). R.K. Mins, W.J. Priest y W.Kenson; J.Am.Chem.Soc. 63 2715 (1941).
- (2). I.Sakurada, Y.Sakaguchi, Z.Shiiki y Y. Nishino; Kobunshi Kagaku 21 (4) 241 (1964). Tomada del Chem. Abs. 62 6582 (1965).
- (3). T.Ohsugi; Gosei Seni-no-Kenyu 2 192 (1944). Tomada de Pure and Applied Chem 16 263 (1968)
- (4). Y.Sakaguchi, Z.Sawada, M.Koizimi y K.Tamaki; Polymer Preview 590 (1966).
- (5). I.Sakurada, Y.Sakaguchi y M. Kagan; Chem. High, Tokyo 17 87 (1966). Tomada en Pure an Applied Chem. 16 263 (1968).
- (6). S.Okamura, T.Motoyama, T.Toda y T.Nishiyama; J.Chem.Soc. Japan Ind.Chem.Sect. 57 33 (1954). Tomada en Chem. Abs. 49 1414 (1955).
- (7). R.H.Wagner; J.Polymer Sci. 2 21 (1947).
- (8). H.B.Henbert y B.J. Lovell; J.Chem.Soc. 1965 (1957).
- (9). M.J.Balord; Compt. Rendus 256 4388 (1963).
- (10). R.Biggins, T.Cairus, G.Eglinton y R.Howorth; J.Chem.Soc. 1750 (1963).
- (11). B. Hansen; Acta Chem. Scand 17 n^o 5 1375.
- (12). E.Nagai y N.Sagane; Kobunshi Kagaku 12 195 (1955). Recogido en Chem. Abs. 51 8606 (1957).
- (13). W.Reppe; U.S.Pat. 2.066075.
- (14). Reppe; Ger.Pat. 588352.
- (15). Toussaint y L.Mac Dowell; U.S. Pat. 2299862.
- (16). R. Adelman; J.Org.Chem. 14 1057 (1949).
- (17). J.Lewis y Hedrick; J. Polymer Sci. A-1 4 2026 (1966).

- (18). T. Shono y C.S. Marvel; J.Polymer Sci. PA-1 2067 (1963).
- (19). J.Nishino, M.Kishida, O.Kogen, T.Saburi, Z.Ishikawa y Y. Sakaguchi; Chem.High Polymer Japan 22 nº 245 546 (1965).
- (20). Boletín de la Shell Co.
- (21). I. Fumio; Chem. Abs. 69 314 (1968).
- (22). R.Tess y W.Tsatsos; Amer.Chem.Soc.Div.Org. Plast. Chem. Prepri. 26 2 (1966). Tomado en el Chem. Abs. 66 38251 (1967)
- (23). Boletín de la Shell Co.
- (24). M.Vrancken y G.Smets; Makromol Chem. 30 197 (1959).
- (25). J.Fordham, Mc Cain y L. Alesander; J.Polymer Sci. 39 335 (1959).
- (26). J.Harwod y N.M.Ritchy; J.Polymer Sci. P.B. 3427 (1965).
- (27). N.Grassie y B.O.Torrance; Polymers 6 653 (1965).
- (28). I.Koichi, Y.Yamashita; J.Polymer Sci. P.B. 625 (1.965).
- (29). M.Fineman y S. Ross; J.Polymer Sci. 5 259 (1950).
- (30). R.Davies y G.E.J.Reynold; J.Appl. Polymer Sci. 12 nº 1 47 (1.968).
- (31). P.Bruin, H.A. Ooesterhof, G.Vegter y E.J.W.Vogelzany; VI Congreso FATPEC 49 (1964).
- (32). V.W. Slinka; Die Angew. Makromol Chem. 4/5 310 (1968).
- (33). R.K.Tubbs; J. Polymer Sci. PA-1 4 623 (1966).
- (34). J.Hine; J.Physical Organic Chem. Mc Graw-Hill Book Comp. Inc. (1962).
- (35). O.A.Kiseleva y N.V.Sapozhnikova; Chem. Abs. 7995 (1.961).

I N D I C E

	Páginas
INTRODUCCION	1
CAPITULO I .- Hidrolisis de poliacetato de vinilo y fenomeno de autoaceleración.....	7
Parte experimental	11
Polimerización de acetato de vinilo	11
Peso molecular del poliacetato de vinilo	11
Reacción de hidrolisis del poliacetato de vinilo	12
Resultados y discusión	29
CAPITULO II.- Síntesis de copolímeros de acetato de vinilo con otros esteres vinilicos ...	42
Síntesis y purificación de esteres vinilicos	42
Parte experimental	43
Propionato de vinilo	43
Isobutirato de vinilo	43
Isopentanoato de vinilo	44
Trimetilacetato de vinilo	45
Ester vinilico del ácido versático 911	46
Benzoato de vinilo	47
Monocloroacetato de vinilo	48
Copolimerización de acetato de vinilo con otros es- teres vinilicos	50
Parte experimental	53

Determinación de las relaciones de reactividad del acetato de vinilo y del isobutirato de vi- nilo	53
Determinación de las relaciones de reactividad del acetato de vinilo y del isopentanoato de vinilo	54
Medida de la composición de los copolímeros por resonancia magnética nuclear	57
Copolimerización del acetato de vinilo con ésteres vinílicos	57
Resultados y discusión	63
CAPITULO III.- Hidrolisis de copolímeros de acetato de vinilo y ésteres vinílicos	
Parte experimental	74
Hidrolisis de los copolímeros de acetato de vinilo con ésteres vinílicos ,.....	74
Espectros de infrarrojo de los homopolímeros y de los productos de hidrolisis parcial de los copolímeros	75
Resultados y discusión	118
CAPITULO IV.- Energía de activación de la reacción de hidrolisis de poliésteres vinílicos .	
Parte experimental	132
Polimerización de propionato de vinilo	132
Síntesis de acetato de isopropilo	132
Síntesis de propionato de isopropilo	133
Síntesis de isobutirato de isopropilo	133

Síntesis de isopentanoato de isopropilo	134
Síntesis de trimetilacetato de isopropilo	134
Síntesis del éster isopropílico del ácido versático 911	135
Síntesis de benzoato de isopropilo	135
Síntesis de monocloroacetato de isopropilo	135
Reacción de hidrólisis del propionato de vinilo y de los ésteres isopropílicos	136
Resultados y discusión	167
CONCLUSIONES	176
BIBLIOGRAFIA	